

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
 United States Patent and Trademark
 Office
 Box PCT
 Washington, D.C. 20231
 ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year)

07 January 2000 (07.01.00)

International application No.

PCT/EP99/03005

Applicant's or agent's file reference

0050/049020

International filing date (day/month/year)

04 May 1999 (04.05.99)

Priority date (day/month/year)

14 May 1998 (14.05.98)

Applicant

SUTORIS, Heinz, Friedrich et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

04 December 1999 (04.12.99)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
 34, chemin des Colombettes
 1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

C. Cupello

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

BEST AVAILABLE COPY AVAILABLE

PCT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C. 20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 11 July 2000 (11.07.00)	
International application No. PCT/JP99/03005	Applicant's or agent's file reference TP-99016
International filing date (day/month/year) 04 June 1999 (04.06.99)	Priority date (day/month/year) 16 November 1998 (16.11.98)
Applicant INOUE, Mikio et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

14 June 2000 (14.06.00)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election



was



was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

BEST AVAILABLE COPY

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer Diana Nissen</p> <p>Telephone No.: (41-22) 338.83.38</p>
--	--



(51) 国際特許分類6 H01M 4/86, 8/10, 4/64	A1	(11) 国際公開番号 WO00/30195 (43) 国際公開日 2000年5月25日(25.05.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03005 (22) 国際出願日 1999年6月4日(04.06.99) (30) 優先権データ 特願平10/325264 1998年11月16日(16.11.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)(JP/JP) 〒103-8666 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 井上幹夫(INOUE, Mikio)(JP/JP) 〒520-0842 滋賀県大津市園山2丁目13番1号 Shiga, (JP) 中江武次(NAKAE, Takeji)(JP/JP) 〒520-2132 滋賀県大津市神領2丁目29番23号 Shiga, (JP)		(81) 指定国 CA, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: POROUS CONDUCTIVE SHEET AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME (54) 発明の名称 多孔質導電シートおよびその製造方法 (57) Abstract A porous conductive sheet containing at least inorganic conductive fibers and soft inorganic conductive particles which are made of expanded graphite in one aspect of the invention. Unlike conventional porous conductive sheets, the member constituting the porous conductive sheet of the invention is immune from breakage even in the steps of forming the sheet and incorporating the sheet in a cell and from coming off, thereby lowering the production cost.		

少なくとも無機導電繊維と無機導電粒子とからなる多孔質導電シートにおいて、該無機導電粒子が柔軟性を有する多孔質導電シート。前記無機導電粒子が、膨張黒鉛からなる多孔質導電シート。

この多孔質導電シートは、従来のそれよりも、シートを形成している部材が、シートの成形工程、シートの電池への組み込み工程において、破損を受け難く、脱落し難く、製造コストが、安価である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャド
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノールウェー	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

明 細 書

多孔質導電シートおよびその製造方法

技 術 分 野

この発明は、多孔質導電シートおよびその製造方法に関する。この多孔質導電シートは、気体の透過性と導電性とが共に要求される電極部材として、好ましく用いられる。この多孔質導電シートは、固体高分子型燃料電池における集電体として、特に好ましく用いられる。

背 景 技 術

燃料電池の集電体には、集電機能に加えて、電極反応に関与する物質の拡散・透過機能が求められる。

このような燃料電池の集電体は、特開平6-20710号公報、特開平7-326362号公報、あるいは、特開平7-220735号公報に開示されている。これらに開示された集電体は、短い長さの炭素繊維が炭素で結着されてなる多孔質炭素板からなる。

この多孔質炭素板からなる集電体の製造工程は、炭素繊維またはその前駆体繊維からなる短繊維の集合体が形成される工程、この短繊維の集合体に樹脂が付着される工程、および、この樹脂が付着された短繊維の集合体が焼成される工程からなる。

この製造工程により製造された集電体は、密度が低い。そのため、電極製造時に受ける加圧や電池に組んだときに受ける加圧により、集電体の結着炭素が壊れやすいと云う問題を有している。

更に、この製造工程は、安価な集電体を製造するには、製造コストが高いと云う問題を有している。

製造コストの問題を解決する方法として、特開平7-105957号公報、あるいは、特開平8-7897号公報に、短い長さの炭素繊維から作られた紙状の炭素繊維集合体を、集電体を形成する素材として用いること

が提案されている。しかし、この集電体は、厚さ方向の電気抵抗が高くなると云う欠点を有する。

厚さ方向の電気抵抗を改善する方法として、WO 9 8 2 7 6 0 6 号公報に、不織布状の繊維集合体に、導電性フィラーを添加する方法が提案され、このフィラーとして、カーボンプラック、黒鉛、あるいは、炭化ホウ素の粒子が好ましく用いられることが開示されている。

しかし、カーボンプラック粒子は、粒子径が非常に小さいため、脱落や流出により、繊維集合体からの離脱現象を起こし易い。この離脱を防止するために、カーボンプラック粒子を結着する材料を多く加えた場合、電気抵抗が高くなる。黒鉛粒子や炭化ホウ素粒子は、粒子が硬いため、繊維集合体に加圧されたときに、繊維集合体からの離脱現象を起こし易い。更に、粒子と繊維間の接触面積も少なく、電気抵抗が高くなる。

集電機能、電極反応に関与する物質の拡散・透過機能が良好なことは勿論であるが、これらに加え、集電体の製造工程、更には、集電体が電池に装着されるまでの工程において、損傷を受け難い、すなわち、ハンドリング性が良好で、かつ、電気抵抗が低い集電体の開発が、要望されている。更には、そのような集電体が、安価に製造出来ることが望まれている。

発 明 の 開 示

この発明は、従来の技術における集電体の上述した問題点の解消を目的とする。

製造あるいは使用において、構成成分の脱落が少ない、あるいは、機械的力が作用しても壊れ難く、電気抵抗が低く、かつ、安価な多孔質導電シートおよびその製造方法を提供することを目的とする。

本発明者の検討により、この目的は、多孔質導電シートを形成する無機導電粒子を、膨張黒鉛粒子とすることで達成可能であることが判明した。

ここで、膨張黒鉛粒子とは、黒鉛粒子が、硫酸、硝酸などにより層間化合物化された後、急速加熱により膨張せしめられて得られる黒鉛粒子を云う。通常、膨張黒鉛粒子の結晶構造における層間距離は、原料黒鉛粒子の

その約50乃至500倍である。

多孔質導電シート、すなわち、気体透過性を有する導電シートを形成する無機導電粒子の一部あるいは全部が、膨張黒鉛粒子である多孔質導電シートは、従来、知られていない。

膨張黒鉛粒子は、それ自体、形状の変形性に富む。この性質は、柔軟性と云う言葉で表現される。この柔軟性は、膨張黒鉛粒子とそれに隣接する他の物体に対する膨張黒鉛粒子の形態的融和性により観察される。

この形態的融和性は、膨張黒鉛粒子同士が、少なくとも一部が重なり合った状態で加圧作用を受けると、加圧状態に応じて、互いに変形し、粒子同士が少なくとも部分的に接合することにより、観察される。

また、この形態的融和性は、膨張黒鉛粒子と、それらが気体透過性が確保される状態でシート状に配列せしめられる場合に用いられる補助材（例えば、カーボンブラックなどの従来用いられている柔軟性を有しない無機導電粒子、あるいは、炭素繊維などの従来用いられている無機導電繊維）とが、共に加圧された場合、膨張黒鉛粒子が、補助材の外形状に沿って、変形され、この補助材に接合されることにより、観察される。

膨張黒鉛粒子が有する柔軟性あるいは形態的融和性、および、膨張黒鉛粒子が用いられて形成された多孔質導電シートの観察から、多孔質導電シートを形成する無機導電粒子が、柔軟性を有する粒子であれば、この発明の目的が達成されることが、理解される。

この発明の目的を達成するためのこの発明に係る多孔質導電シートは、次の通り。

第1の態様：

柔軟性を有する無機導電粒子がシート状に配列されてなる多孔質導電シート。

第2の態様：

膨張黒鉛粒子がシート状に配列されてなる多孔質導電シート。

これらいずれの態様においても、柔軟性を有する無機導電粒子がシート状の配列を好ましく形成するために、従来の多孔質導電シートにおけるシ

ート形成の技術が応用される。その代表的な例は、柔軟性を有する無機導電粒子を、シートの気体透過性を維持しながら、支持する無機導電繊維からなるシート状の基材の使用である。

この発明に係る多孔質導電シートの製造方法は、無機導電繊維と柔軟性を有する無機導電粒子（膨張黒鉛粒子）とからなるシートの成形工程と成形されたシートをシート面に垂直な方向に加圧成形する工程からなる。

発明を実施するための最良の形態

多孔質導電シートは、厚さ方向に気体の透過が可能な程度の多孔性を有する。

シートの厚さ方向の気体透過性は、シート表面に厚み方向の圧力（面圧）が作用しない状態で、厚み方向に14cm/秒の空気を透過させたときの圧力損失が、40mmAq以下であることが好ましい。より好ましくは、15mmAq以下であり、更に好ましくは、5mmAq以下である。圧力損失が大きいと、燃料電池の集電体として十分な気体の透過が得られない。

導電繊維と導電粒子の双方が、無機材料からなることにより、耐熱性、耐酸化性、耐溶出性に優れた集電体が得られる。

無機導電繊維として、炭素繊維、金属繊維、セラミクス繊維が好ましく用いられる。これらの内で、炭素繊維および金属繊維が好ましく、炭素繊維は特に好ましい。セラミクス繊維は、導電性が低く、金属繊維は、金属の溶出の点で炭素繊維に劣る。

柔軟性を有する無機導電粒子（膨張黒鉛粒子）と共に用いられる無機導電粒子として、炭素粒子、金属粒子、セラミクス粒子が好ましく用いられる。これらの内で、炭素粒子、金属粒子が好ましく、炭素粒子は特に好ましい。セラミクス粒子は、導電性が低く、金属粒子は、金属の溶出の点で炭素粒子に劣る。

無機導電繊維の電気抵抗率は、 $0.1\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは、 $0.01\Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。無機導電繊維の抵抗率が高いと、多孔質導電シートの電気抵抗が高くなる。

柔軟性を有する無機導電粒子と無機導電繊維との変形度合 D_{pf} :

柔軟性を有する無機導電粒子と無機導電繊維との加圧方向のそれぞれの長さ（厚み）が計測される。当該粒子と当該繊維とが加圧方向に重ね合わせられた試料が用意される。この試料が、上下に対向して位置する2個の圧子の試料装着平面間に載置される。圧子が作動せしめられ、試料が加圧され、加圧方向の長さ（試料厚み）が加圧前の80%になった後、加圧が解除される。試料が取り出され、柔軟性を有する無機導電粒子と無機導電繊維との加圧後の加圧方向のそれぞれの長さが計測される。次いで、加圧による柔軟性を有する無機導電粒子の長さ（厚み）の減少値 L_p と無機導電繊維の長さ（厚み）の減少値 L_f とが、次式に代入され、変形度合 D_{pf} が求められる。

$$D_{pf} = L_f / L_p$$

柔軟性を有する無機導電粒子と無機導電繊維との変形度合 D_{pf} の値は、0.1以下が好ましく、0.03以下がより好ましく、0.01以下が更に好ましい。

この変形度合 D_{pf} は、柔軟性を有する無機導電粒子が、無機導電繊維に比べ、はるかに変形し易いことを意味し、加圧後の試料の表面状態の観察により、柔軟性を有する無機導電粒子の表面が、無機導電繊維の形状に沿って変形され、窪みが形成され、その窪みに無機導電繊維が位置している状態を知ることが出来る。ここに、柔軟性を有する無機導電粒子の形態融和性が観察される。

この形態融和性は、柔軟性を有する無機導電性粒子とそれに隣接する他のシート形成材料（例えば、無機導電繊維）との接触面積を大きくすることが出来ることを意味する。

このことは、有機物からなる接着付与材料や撥水性付与材料が多孔質導電シートに必要な応じて存在していても、これらと柔軟性を有する無機導電粒子との間の形態融和性が確保され得ることを意味する。

この状態は、多孔質導電シートの電気抵抗の低減をもたらし、柔軟性を有する無機導電性粒子の脱落防止をもたらし、加圧による無機導電繊維の

破壊防止をもたらす。

多孔質導電シートには、柔軟性を有しない無機導電性粒子、例えば、カーボンブラック粉末、黒鉛粉末、金属粉末、セラミックス粉末などを含んでも良いが、無機導電性粒子の30重量%以上が柔軟性を有する無機導電性粒子であることが好ましく、50重量%以上がより好ましく、70重量%以上が更に好ましい。

柔軟性を有する、有しないに拘わらず、無機導電性粒子の形状は、球や直方体形状に近い形状の他、繊維状、毛玉状、シート状であっても良い。無機導電性粒子は、多孔質であっても良い。

この発明に係る多孔質導電シートは、従来知られている多孔質導電シートの製造方法により、製造される。具体的な製造方法は、後に説明される実施例に示される。

無機導電繊維の直径の50%以上の直径の無機導電粒子が用いられる場合は、均質な多孔質導電シートを得るために、無機導電繊維と無機導電粒子とから、先ず、シートが形成される製造方法が、好ましい。この製造方法は、生産コストの低減をもたらす。

柔軟性を有する無機導電性粒子として膨張黒鉛粒子が用いられる場合、膨張黒鉛粒子そのものが用いられてシートが形成される場合と膨張黒鉛粒子の前駆体を用いられシートが形成され、次いで、このシートが加熱されることにより前駆体を膨張黒鉛粒子に変化せしめる場合とがある。前駆体としては、例えば、硫酸処理された黒鉛粉末がある。

多孔質導電シートは、無機導電繊維、無機導電粒子の他に、撥水性の高分子を含むことがある。撥水性の高分子は、フッ素樹脂である。この内、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)が好ましく用いられる。この内、PTFEは、特に好ましい。

多孔質導電シートが燃料電池集電体として用いられる場合は、撥水处理が必須であり、その際の撥水性の高分子は、無機導電繊維と無機導電粒子

との接着効果ももたらす。このことは、シートの強度、電気抵抗の点から有用である。PTFE、FEP、PFAは、燃料電池集電体に求められる撥水性や耐酸化性が高く、PTFEは、更に電気抵抗が低い効果をもたらす。

これらの撥水性高分子の含有量は、シートの10～50重量%が好ましく、より好ましくは15～45重量%、更に好ましくは20～40重量%である。含有量が少ないと撥水性やシート強度が低くなり、含有量が多いと電気抵抗が高くなる。

シートに撥水性を付与する材料としては、高分子材料の他に、非高分子材料も用いることが出来る。

撥水性の材料を含むシートの撥水性は、水を用いた接触角によって評価される。接触角は、 120° 以上が好ましく、 135° 以上がより好ましい。接触角が低い場合、シート表面に水滴を落とした時のシートからの剥離性が悪く、水滴の付着が観察される。このようなシートを燃料電池集電体に用いた場合、シートへの水の蓄積が起こり、電極反応に關与する物質の拡散を阻害する。

多孔質導電シートは、無機導電繊維、無機導電粒子の他に、接着などの目的で、フッ素樹脂以外の材料である有機物等を含むことがある。この有機物等としては、例えば、接着性付与材料としてのポリビニルアルコールとポリ酢酸ビニルとの混合物、ナトリウムカルボキシルメチルセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂がある。

多孔質導電シートにおいて、無機導電繊維、無機導電粒子の他に含まれるフッ素樹脂以外の材料である有機物等の含有量は、12重量%以下が好ましく、8重量%以下がより好ましく、4重量%以下が更に好ましい。無機導電繊維、無機導電粒子の他に含まれるフッ素樹脂以外の材料である有機物等の含有量が多い場合、シートの電気抵抗が高くなる。

多孔質導電シートは、実質的に無機導電繊維と無機導電粒子のみからなることが最も好ましい。ここで、実質的にとは、無機導電繊維と無機導電

粒子以外の物質が、1重量%以下であることを意味する。実質的に無機導電繊維と無機導電粒子のみからなることは、多孔質導電シートの耐熱性、耐酸化性を高め、導電シートからの溶出物を減らす効果をもたらす。

実質的に無機導電繊維と無機導電粒子のみからなる多孔質導電シートを製造する方法は、実質的に無機導電繊維と無機導電粒子のみから多孔質導電シートが製造される方法や溶媒による溶出、加熱等により多孔質導電シートから無機導電繊維と無機導電粒子以外の材料を取り除く工程が介在する方法が挙げられる。

多孔質導電シートが燃料電池用集電体として用いられる場合には、多孔質導電シートは、撥水性を有することが求められる。このため多孔質導電シートは、撥水性の材料を含むことになる。このための撥水性の材料は、上述の通りである。

多孔質導電シートにおける無機導電繊維、無機導電粒子および撥水性の高分子材料以外の物質の含有量は、8重量%以下が好ましく、4重量%以下がより好ましい。無機導電繊維、無機導電粒子および撥水性の高分子材料以外の物質が多い場合、シートの電気抵抗が高くなる。

多孔質導電シートは、実質的に無機導電繊維、無機導電粒子および撥水性の材料のみからなることが好ましい。ここで、実質的にとは、無機導電繊維、無機導電粒子と撥水性の材料以外の物質が、1重量%以下であることを意味する。実質的に無機導電繊維、無機導電粒子および撥水性の材料のみからなることは、多孔質導電シートの耐熱性、耐酸化性を高め、導電シートからの溶出物を減らす効果をもたらす。

実質的に無機導電繊維、無機導電粒子および撥水性の材料のみからなる多孔質導電シートを製造する方法は、実質的に無機導電繊維、無機導電粒子および撥水性の材料のみから多孔質導電シートが製造される方法や溶媒による溶出、加熱等により多孔質導電シートから無機導電繊維、無機導電粒子および撥水性の材料以外の材料を取り除く工程が介在する方法が挙げられる。

多孔質導電シートに含まれる無機導電繊維は、シートの形態保持性を備

える目的で、織布や不織布構造をなした集合体を形成していることが好ましく、安価な多孔質導電シートとするために、不織布構造を形成していることが好ましい。

無機導電繊維の重量平均による繊維長は、3 mm以上が好ましく、5 mm以上が更に好ましい。繊維長が短いと、シートの形態保持性が低く、接着効果を高めるために、無機導電繊維と無機導電粒子以外の材料が多く必要になり、その結果、シートの電気抵抗が高くなる。

無機導電繊維が不織布構造をなしている場合、均一な不織布構造を得るために、平均繊維長は、30 mm以下が好ましく、15 mm以下がより好ましく、9 mm以下が更に好ましい。

無機導電粒子の直径は、無機導電繊維の直径の1/2以上であることが好ましく、2倍以上であることがより好ましく、8倍以上であることが更に好ましい。

無機導電粒子は、粒度分布を有するが、重量で50%以上の粒子が、直径（粒径）3 μ m以上であることが好ましく、14 μ m以上がより好ましく、50 μ m以上が更に好ましい。

ここで、無機導電粒子、および、無機導電繊維の直径は、いずれも、長径と短径とから求められる平均直径である。

無機導電粒子の直径が小さいと、厚み方向に無機導電繊維間をつなぐ無機導電粒子が多数必要になり、無機導電粒子間の接点が多くなり、電気抵抗を低くする効果が小さくなる。柔軟性を有する無機導電性粒子は、加圧処理、シート成形時、あるいは、使用時の圧力などにより、実質的に破壊され、あるいは、粉碎されることがなく、扁平状に変形する。柔軟性を有する無機導電性粒子の直径が前記範囲にあることは、シートの電気抵抗を低くする。

多孔質導電シートにおける柔軟性を有する無機導電粒子の形状は、無機導電繊維が複雑に積層している場合もあるので、扁平といっても、平らな形状であるとは限らず、3次元的に曲がりくねった曲面形状等をなしている場合もある。これが、柔軟性を有する無機導電粒子の特徴である。

この発明に係る多孔質導電シートの電気抵抗 R の測定は、次による。

幅 50 mm、長さ 200 mm、厚み 1.5 mm の表面が平滑な平面を有するガラス状炭素板の片面に、幅 50 mm、長さ 200 mm、厚み 0.1 mm の銅箔が貼着された試験電極板が、2 枚用意される。2 枚の試験電極板は、実質的に均一な間隔を保ち、ガラス状炭素板の面同士が対向して位置せしめられる。2 枚の試験電極板のそれぞれの一端には、電流用の端子が、それぞれ他端には、電圧用の端子が、設けられている。

直径 46 mm の円形に切り出されたシートが、前記間隙に挿入され、2 枚の試験電極板の中央部に、載置される。載置されたシートに 0.98 MPa の圧力が作用するように、試験電極板が移動される。電流用の端子にて、2 枚の試験電極板間に 1 A の電流が流される。電圧用の端子にて、この時の電圧 V (V) が測定される。測定された電圧 V の値が用いられ、次式により、抵抗 R ($m\Omega \cdot cm^2$) が求められる。

$$R = V \times 2.4 \times 2.4 \times \pi \times 1000$$

ここで、 π は円周率である。

この発明に係る多孔質導電シートの電気抵抗は、 $100 m\Omega \cdot cm^2$ 以下であることが好ましく、 $50 m\Omega \cdot cm^2$ 以下であることがより好ましく、 $15 m\Omega \cdot cm^2$ 以下であることが更に好ましい。

撥水性のフッ素樹脂を含む多孔質導電シートの電気抵抗は、 $150 m\Omega \cdot cm^2$ 以下であることが好ましく、 $70 m\Omega \cdot cm^2$ 以下であることがより好ましく、 $30 m\Omega \cdot cm^2$ 以下であることが更に好ましい。

この発明に係る多孔質導電シートの厚みの測定は、次による。

シート（試料）が、均一な厚みで平滑な表面を有する 2 枚のガラス状炭素板からなる圧子で挟まれ、次いで、圧子の移動により、シートに、0.98 MPa の一様な面圧が加えられる。このときの加圧力は 1800 N である。一様な面圧とするために、一方の圧子は、球座で受けられており、上下の圧子の加圧面のなす角度が、可変とされている。

試料が装着されない状態で、上下の圧子に 1800 N の加圧力を加えたときの圧子間隔 L_a と試料が装着され上記加圧をしたときの圧子間隔 L_b

が測定され、両者の差 ($L_b - L_a$) が、シートの厚み L (mm) である。圧子間隔は、圧子の中心点を通る線が圧子の両端と交わる位置において、微小変位検出装置により測定され、これらの値の平均値により表される。

この発明に係る多孔質導電シートの厚み L は、0.03 乃至 0.3 mm の範囲であることが好ましい。より好ましくは 0.05 乃至 0.25 mm の範囲、更に好ましくは 0.07 乃至 0.2 mm の範囲である。

厚みが薄いと、強度が低くなる。燃料電池の集電体として用いたときに、面方向への気体透過性が低くなる。厚みが厚いと、電気抵抗が高くなる。

この発明に係る多孔質導電シートの目付は、10 乃至 220 g/m² の範囲にあることが好ましく、20 乃至 80 g/m² の範囲にあることがより好ましく、30 乃至 60 g/m² の範囲にあることが更に好ましい。

目付が小さいと、シートの強度が低くなる。燃料電池の集電体として用いたときに、面方向への気体透過性が低くなる。目付が大きいと、シートの電気抵抗が高くなる。

多孔質導電シートの引っ張り強さは、0.49 N/10 mm 幅以上が好ましく、1.96 N/10 mm 幅以上がより好ましく、4.9 N/10 mm 幅以上が更に好ましい。引っ張り強さが低いと、シートが燃料電池集電体とされる高次加工において、シートが破損する可能性が増す。

この発明に係る多孔質導電シートは、300℃以下の温度で使用される低温型燃料電池用材料、中でも、固体高分子型燃料電池用集電体として、好適である。安価で、電気抵抗が低く、加圧により壊れにくいからである。

この発明に係る多孔質導電シートが用いられた集電体と触媒層とが層状に配置されることにより、または、この発明に係る多孔質導電シートが用いられた集電体と触媒層と高分子電解質膜とが層状に配置されることにより、燃料電池用ユニットが構成される。このユニットが燃料電池に組み込まれることによって、燃料電池が製造される。この燃料電池は、その集電体が、破損され難く、電気抵抗が小さく、安価であるため、自動車、船舶等の移動体の駆動用の電源として好適である。

この発明に係る多孔質導電シートの製造において、少なくとも無機導電

繊維と柔軟性を有する無機導電粒子からなるシートを、シート面と垂直な方向に加圧する工程は、無機導電繊維に柔軟性を有する無機導電粒子を接着せしめる作用を奏する。これにより、得られるシートの強度は増大し、シートからの該無機導電粒子の脱落は防止され、シートの電気抵抗は、低くなる。

実 施 例

比較例 1 :

長さ 6 mm にカットした P A N 系炭素繊維の短繊維を水中で分散、金網上に抄造し、シートを形成した。このシートに、炭素短繊維を結着する高分子物質であるポリビニルアルコールとポリ酢酸ビニルの混合物（重量比 1 : 3）からなるエマルジョンを付着させた後それを乾燥し、多孔質導電シートを得た。

多孔質導電シートの目付は、 30 g/m^2 、ポリビニルアルコールとポリ酢酸ビニルの混合物の含有率は、22%であった。

比較例 2 :

比較例 1 における P A N 系炭素繊維の短繊維の長さを 12 mm に、ポリビニルアルコールとポリ酢酸ビニルの混合物の含有率を 5% に変えた。他の条件は、比較例 1 と同様にして、多孔質導電シートを得た。

比較例 3 :

比較例 2 で得られた多孔質導電シートを、不活性雰囲気下で、 800°C に加熱して、ポリビニルアルコールとポリ酢酸ビニルの混合物を除去した。

比較例 4 :

炭素繊維クロス（東レ（株）製”トレカ” C O 6 3 4 9 B）を、不活性雰囲気下で、 800°C に加熱して、付着していたサイジング剤を除去した。

実施例 1 :

膨張黒鉛粉末（P F パウダー 4、東洋炭素（株）製、かさ密度 0.039 g/cm^3 、平均粒径 300 乃至 $500 \mu\text{m}$ ）が、比較例 1 で得られた多孔質導電シートの両表面にふりかけられた。シートへの膨張黒鉛粉末の

付着量は、 11.3 g/m^2 とされた。その後、膨張黒鉛粉末をシートに接合せしめるため、シートは、 0.98 MPa の圧力で加圧され、多孔質導電シートが製造された。

実施例 2：

膨張黒鉛粉末（P F パウダー 4、東洋炭素（株）製、かさ密度 0.039 g/cm^3 、平均粒径 300 乃至 $500 \mu\text{m}$ ）が、比較例 2 で得られた多孔質導電シートの両表面にふりかけられた。シートへの膨張黒鉛粉末の付着量は、 6.5 g/m^2 とされた。その後、膨張黒鉛粉末をシートに接合せしめるため、シートは、 0.98 MPa の圧力で加圧され、多孔質導電シートが製造された。

実施例 3：

膨張黒鉛粉末（東洋炭素（株）製、かさ密度 0.131 g/cm^3 、平均粒径 10 乃至 $20 \mu\text{m}$ 。この粉末は、膨張黒鉛粉末が加圧により一旦シート化された後、粉碎されて得られたものである）が水中に分散され、分散液が用意された。比較例 3 で得られた多孔質導電シートが、分散液に浸せきされた。その後、シートは、水を除去するために乾燥され、多孔質導電シートが製造された。膨張黒鉛粉末の乾燥後のシートへの付着量は、 35 g/m^2 とされた。

実施例 4：

実施例 3 において、膨張黒鉛粉末の乾燥後のシートへの付着量が 115 g/m^2 に変更された。乾燥後のシートは、ロールプレスにより、線圧 50 kg/cm でプレスされ、多孔質導電シートが製造された。

実施例 5：

膨張黒鉛粉末（東洋炭素（株）製、かさ密度 0.131 g/cm^3 、平均粒径 10 乃至 $20 \mu\text{m}$ ）が、ポリビニルアルコールを溶解した水中に分散され、分散液が用意された。比較例 3 で得られた多孔質導電シートが、分散液に浸せきされた。その後、シートは、水を除去するために乾燥され、多孔質導電シートが製造された。膨張黒鉛粉末の乾燥後のシートへの付着量は、 32 g/m^2 とされた。

実施例 6 :

実施例 5 で得られた多孔質導電シートが、ロールプレスにより、線圧 50 kg/cm でプレスされ、多孔質導電シートが製造された。

実施例 7 :

膨張黒鉛粉末 (P F パウダー 4、東洋炭素 (株) 製、かさ密度 0.039 g/cm^3 、平均粒径 300 乃至 500 μm) が、比較例 4 で得られた多孔質導電シートの両表面にふりかけられた。その後、膨張黒鉛粉末をシートに接合せしめるため、シートは、0.98 MPa の圧力で加圧され、多孔質導電シートが製造された。シートへの膨張黒鉛粉末の付着量は、10 g/m² とされた。

実施例 8 :

長さ 12 mm にカットされた P A N 系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末 (P F パウダー 4、東洋炭素 (株) 製、かさ密度 0.039 g/cm^3 、平均粒径 300 乃至 500 μm) が、重量比で 62 : 38 に混合され、水中に分散せしめられた。この分散液が用いられ、炭素繊維の短繊維に膨張黒鉛粉末が付着したシートが、金網上に抄造された。炭素短繊維を結着する高分子物質であるポリビニルアルコールとポリ酢酸ビニルの混合物 (混合比 1 : 3) からなるエマルジョンが、このシートに付着され、その後、シートは、乾燥され、多孔質導電シートが製造された。ポリビニルアルコールとポリ酢酸ビニルの混合物の含有率は、乾燥後のシートにおいて、10% であった。多孔質導電シートの目付は、43 g/m² であった。

実施例 9 :

長さ 12 mm にカットされた P A N 系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末 (P F パウダー 4、東洋炭素 (株) 製、かさ密度 0.039 g/cm^3 、平均粒径 300 乃至 500 μm) が、重量比で 1 : 2 に混合され、ナトリウムカルボキシメチルセルロース水溶液中に分散せしめられた。この分散液が用いられ、炭素繊維の短繊維に膨張黒鉛粉末が付着したシートが、金網上に抄造された。シートは、2 枚の濾紙に挟まれ、軽く加圧された。その後、濾紙が外され、多孔質導電シートが製造された。多孔質導電シート

の目付は、 68 g/m^2 、ナトリウムカルボキシメチルセルロースの含有率は、1%であった。

比較例 5：

アセチレンブラック粉末が、ポリビニルアルコールが溶解した水中に分散せしめられた。この分散液が、比較例 3 で得られた多孔質導電シートに塗布された。その後、シートは、乾燥され、水が除去された。得られたシートは、ロールプレスにより、線圧 50 kg/cm でプレスされ、多孔質導電シートが製造された。アセチレンブラック粉末の付着量は、乾燥後のシートにおいて、 30 g/m^2 あった。

実施例 1～9、比較例 1～5 で得られた多孔質導電シートに関するデータが、表 1 に示される。

表 1

	導 電 粒 子	目 付 (g/m ²)	重 量 比 (%)		
			炭 素 繊 維	導 電 粒 子	結 着 高分子
実施例 1	膨張黒鉛	4 2	5 7	2 7	1 6
実施例 2	膨張黒鉛	3 1	7 5	2 1	4
実施例 3	膨張黒鉛	5 9	4 0	6 0	0
実施例 4	膨張黒鉛	1 4 0	1 7	8 3	0
実施例 5	膨張黒鉛	6 4	3 7	5 0	1 3
実施例 6	膨張黒鉛	6 4	3 7	5 0	1 3
実施例 7	膨張黒鉛	2 1 6	9 5	5	0
実施例 8	膨張黒鉛	4 3	5 5	3 5	1 0
実施例 9	膨張黒鉛	6 8	3 3	6 6	1
比較例 1	なし	3 0	7 8	0	2 2
比較例 2	なし	2 5	9 5	0	5
比較例 3	なし	2 4	1 0 0	0	0
比較例 4	なし	2 0 6	1 0 0	0	0
比較例 5	アセチレンブラック	5 7	4 1	5 3	6

表 1 (続き)

	0.98MPa加圧時の 電気抵抗 ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	0.98MPa加圧時の 厚み (mm)	空気を14cm/秒 透過時の差圧 (mmAq)
実施例 1	3 2	0. 1 3	0. 5
実施例 2	2 0	0. 0 8	0. 4
実施例 3	7	0. 0 8	—
実施例 4	5	0. 1 1	—
実施例 5	3 1	0. 1 4	—
実施例 6	1 6	0. 0 7	—
実施例 7	2 2	0. 2 5	—
実施例 8	5 1	—	0. 6
実施例 9	1 1	—	1 0
比較例 1	1 7 1	0. 1 2	0. 4
比較例 2	5 8	0. 0 8	0. 3
比較例 3	2 5	0. 0 8	—
比較例 4	3 2	0. 2 4	—
比較例 5	3 1	0. 1 3	—

実施例 1 乃至 9 および比較例 1 乃至 4 から、膨張黒鉛粒子が加わることで、電気抵抗が大幅に低下することが分かる。実施例 1、2、8、および、9 で得られた多孔質導電シートの空気透過時の差圧は、燃料電池集電体として十分使用可能な値である。特に、実施例 1、2、および、8 で得られた多孔質導電シートは、炭素繊維重量が膨張黒鉛粒子重量より多い場合であるが、比較例の膨張黒鉛を含まない多孔質導電シートの場合とあまり差がないことが分かる。

実施例 6 と比較例 5 から、アセチレンブラック粒子に比べて、膨張黒鉛粒子による電気抵抗低減効果が大きいことが分かる。これは、膨張黒鉛粒子が柔軟性あるいは形態融和性を有することによる。

比較例 3 で得られた多孔質導電シートの電気抵抗は、 $25 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ と低い値を示すが、炭素繊維のみからなる比較例 3 で得られた多孔質導電シートは、シートの形態保持性が低く、ハンドリングによって壊れやすい。比較例 3 で得られた結着高分子を含まない多孔質導電シートの電気抵抗よりも、実施例 2、6、あるいは、9 で得られた結着高分子を含む多孔質導電シートの電気抵抗の方が低く、膨張黒鉛粒子による電気抵抗低減効果が示されている。

比較例 3 で得られた多孔質導電シートを、 29 MPa で加圧すると、炭素繊維の折損が多数発生した。これに対して、実施例 3 で得られた多孔質導電シートでは、折損が減少し、実施例 4、5、および、6 で得られた多孔質導電シートでは、折損は殆ど見られなかった。これは、膨張黒鉛粒子およびポリビニルアルコールの存在により、炭素繊維間の加圧力の集中が緩和されたためと考えられる。

実施例 10 :

長さ 12 mm にカットされた PAN 系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末 (PF パウダー 4、東洋炭素 (株) 製、かさ密度 0.039 g/cm^3 、平均粒径 300 乃至 $500 \mu\text{m}$) が、重量比で $1:1$ に混合され、ナトリウムカルボキシメチルセルロース水溶液中に分散せしめられた。この分散液が用いられ、炭素繊維の短繊維に膨張黒鉛粉末が付着したシートが、金

網上に抄造された。水分を除去する目的で、シートは、2枚の濾紙に挟まれ、軽く加圧された。その後、濾紙が外され、シートは、乾燥された。乾燥後、シートは、ロールプレスにより、線圧 50 kg/cm でプレスされ、多孔質導電シートが製造された。

実施例11、12、および、13：

長さ 12 mm にカットされたPAN系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末（PFパウダー4、東洋炭素（株）製、かさ密度 0.039 g/cm^3 、平均粒径 300 乃至 $500\text{ }\mu\text{m}$ ）が、重量比で1：1に混合され、ナトリウムカルボキシメチルセルロース水溶液中に分散せしめられた。この分散液が用いられ、炭素繊維の短繊維に膨張黒鉛粉末が付着したシートが、金網上に抄造された。水分を除去する目的で、シートは、2枚の濾紙に挟まれ、軽く加圧された。その後、濾紙が外され、シートは、乾燥された。乾燥後、シートは、ロールプレスにより、線圧 50 kg/cm でプレスされ、多孔質導電シートが製造された。

更に、この多孔質導電シートは、空気中で 200°C 、30分の熱処理を受けた。熱処理後のシートに、PTFEディスパージョン（ポリフロンPTFEディスパージョン、ダイキン工業株式会社製）が含浸せしめられた。含浸後、シートは、2枚の濾紙に挟まれ、軽く加圧された。その後、シートから濾紙が外され、乾燥された。乾燥後のシートは、 12 kgf/cm^2 に加圧されながら 370°C 、10分の熱処理を受け、多孔質導電シートが製造された。使用されたPTFEディスパージョンの濃度は、実施例11では、15%に、実施例12では、20%に、および、実施例13では、24%に、それぞれ選定された。

実施例14：

長さ 12 mm にカットされたPAN系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末（東洋炭素（株）製、かさ密度 0.14 g/cm^3 、平均粒径 100 乃至 $200\text{ }\mu\text{m}$ ）が、重量比で1：1に混合され、ナトリウムカルボキシメチルセルロース水溶液中に分散せしめられた。この分散液が用いられ、炭素繊維の短繊維に膨張黒鉛粉末が付着したシートが、金網上に抄造された。

水分を除去する目的で、シートは、2枚の濾紙に挟まれ、軽く加圧された。その後、濾紙が外され、シートは、乾燥された。乾燥後、シートは、ロールプレスされ、多孔質導電シートが製造された。ロールプレスは、クリアランスが、 $220\mu\text{m}$ 、 $170\mu\text{m}$ 、 $120\mu\text{m}$ に調整され、3回行われた。

実施例15、および、16：

長さ12mmにカットされたPAN系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末（東洋炭素（株）製、かさ密度 $0.14\text{g}/\text{cm}^3$ 、平均粒径100乃至 $200\mu\text{m}$ ）が、重量比で1：1に混合され、ナトリウムカルボキシメチルセルロース水溶液中に分散せしめられた。この分散液が用いられ、炭素繊維の短繊維に膨張黒鉛粉末が付着したシートが、金網上に抄造された。水分を除去する目的で、シートは、2枚の濾紙に挟まれ、軽く加圧された。その後、濾紙が外され、シートは、乾燥された。乾燥後、シートは、ロールプレスされ、多孔質導電シートが製造された。実施例15では、ロールプレスは、クリアランスが、 $220\mu\text{m}$ 、 $170\mu\text{m}$ 、 $120\mu\text{m}$ に調整され、3回行われた。実施例16は、製造された多孔質導電シートそのものであり、ロールプレスは行われなかった。

更に、この多孔質導電シートは、空气中で 200°C 、30分の熱処理を受け、FEPディスパージョン（ネオフロンPTFEディスパージョン、ダイキン工業株式会社製）が含浸せしめられ、その後、シートは、2枚の濾紙に挟まれ、軽く加圧された。次いで、シートから濾紙が外され、シートは、乾燥された。乾燥後のシートは、 $0.15\text{kgf}/\text{cm}^2$ に加圧されながら 310°C 、3時間の熱処理を受け、多孔質導電シートが製造された。

実施例17：

長さ12mmにカットされたPAN系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末（東洋炭素（株）製、かさ密度 $0.14\text{g}/\text{cm}^3$ 、平均粒径100乃至 $200\mu\text{m}$ ）とPTFEディスパージョン（ポリフロンPTFEディスパージョン、ダイキン工業株式会社製）が用いられ、実施例11と同様にして多孔質導電シートが製造された。

実施例 18、および、19：

長さ 12 mm にカットされた PAN 系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末（東洋炭素（株）製、かさ密度 0.14 g/cm^3 、平均粒径 100 乃至 $200 \mu\text{m}$ ）と FEP ディスパージョン（ネオフロン PTFE ディスパージョン、ダイキン工業株式会社製）が用いられ、実施例 18 は、実施例 15 と、実施例 19 は、実施例 16 と同様にして、多孔質導電シートが製造された。

実施例 20：

長さ 12 mm にカットされた PAN 系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末（東洋炭素（株）製、かさ密度 0.14 g/cm^3 、平均粒径 100 乃至 $200 \mu\text{m}$ ）が、重量比で 1：1 に混合され、ナトリウムカルボキシメチルセルロース水溶液中に分散せしめられた。この分散液が用いられ、炭素繊維の短繊維に膨張黒鉛粉末が付着したシートが、金網上に抄造された。水分を除去する目的で、シートは、2 枚の濾紙に挟まれ、軽く加圧された。その後、濾紙が外され、シートは、乾燥された。乾燥後のシートは、ロールプレスされ、多孔質導電シートが製造された。ロールプレスは、クリアランスが、 $220 \mu\text{m}$ 、 $170 \mu\text{m}$ 、 $120 \mu\text{m}$ に調整され、3 回行われた。

更に、この多孔質導電シートは、空气中で 200°C 、30 分の熱処理された後、ポリビニリデンフロライド（PVDF）の N-メチルー 2-ピロリドン溶液（濃度 10 wt %）が含浸せしめられた。含浸後、シートは、2 枚の濾紙に挟まれ、軽く加圧された。その後、シートから濾紙が外され、シートは、乾燥された。乾燥されたシートは、 0.15 kgf/cm^2 に加圧されながら 200°C 、3 時間の熱処理を受け、多孔質導電シートが製造された。

実施例 10 乃至 13 で得られた多孔質導電シートに関するデータが、表 2 に示される。実施例 14 乃至 16 で得られた多孔質導電シートに関するデータが、表 3 に示される。実施例 17 乃至 20 で得られた多孔質導電シートに関するデータが、表 4 に示される。

表 2

	導電粒子	目 付 (g/m ²)	重 量 比 (%)			
			炭素 繊維	導電 粒子	結着高分子	
					CMC	PTFE
実施例10	膨張黒鉛	5 7	4 9	4 9	2	0
実施例11	膨張黒鉛	7 6	3 8	3 8	1	2 3
実施例12	膨張黒鉛	7 3	3 3	3 3	1	3 3
実施例13	膨張黒鉛	9 2	2 9	3 0	1	4 0

表 2 (続き)

	0.98MPa加圧時の 電気抵抗 (mΩ・cm ²)	0.98MPa加圧時の 厚み (mm)	空気を14cm/秒 透過時の差圧 (mmAq)	接触角 (°)
実施例10	1 1	0. 0 9 5	1. 9	
実施例11	2 3	0. 1 1	4. 2	1 3 2
実施例12	2 8	0. 0 9 7	3. 2	1 2 7
実施例13	3 4	0. 1 0	3. 8	1 3 5

表 3

	導電粒子	目 付 (g/m ²)	重 量 比 (%)			
			炭素 繊維	導電 粒子	結着高分子	
					CMC	FEP
実施例14	膨張黒鉛	7 0	4 9	4 9	2	0
実施例15	膨張黒鉛	8 6	3 7	3 7	1	2 5
実施例16	膨張黒鉛	9 1	3 6	3 6	1	2 7

表 3 (続き)

	0.98MPa加圧時の 電気抵抗 (mΩ・cm ²)	0.98MPa加圧時の 厚み (mm)	空気を14cm/秒 透過時の差圧 (mmAq)
実施例14	1 3	0. 0 9 0	3. 2
実施例15	5 4	0. 1 0	5. 1
実施例16	8 6	0. 2 3 5	1. 4

表 4

	導電粒子	結着高分子		目 付 (g/m ²)	重 量 比 (%)			
		1	2		炭素 纖維	導電 粒子	結着高分子	
							1	2
実施例17	膨張黒鉛	CMC	PTFE	8 0	3 1	4 7	1	2 1
実施例18	膨張黒鉛	CMC	FEP	6 4	3 7	5 5	1	7
実施例19	膨張黒鉛	CMC	FEP	8 4	3 1	4 7	1	2 1
実施例20	膨張黒鉛	CMC	PVDF	8 0	3 2	4 7	1	2 0

表 4 (続き)

	0.98MPa加压 時の電気抵抗 (mΩ・cm ²)	0.98MPa加压 時の厚み (mm)	空気を14cm/秒 透過時の差圧 (mmAq)	引張強さ (kgf /mm幅)	接触角 (°)
実施例17	2 5	0. 1 1	3. 0	0. 7	1 4 1
実施例18	3 1	0. 1 2	2. 0		
実施例19	5 2	0. 1 2	4. 6	1. 2	1 4 1
実施例20	2 8	0. 1 2	4. 4	1. 3	

産業上の利用可能性

この発明の多孔質導電シートは、電気抵抗が低く、加圧時の構成素材の破壊、脱落が起こりにくい。構成素材の酸化、溶出も少ない。製造コストも安価である。この発明の多孔質導電シートは、電圧低下や破壊が少なく、長寿命の燃料電池用集電体として好適である。

請 求 の 範 囲

1. 柔軟性を有する無機導電粒子がシート状に配列されてなる多孔質導電シート。
2. 前記柔軟性を有する無機導電粒子が、無機導電繊維に付着されてシート状に配列されてなる請求項 1 に記載の多孔質導電シート。
3. 前記無機導電繊維と前記無機導電粒子との接触面において、該無機導電粒子の表面が凹形をなしている請求項 2 に記載の多孔質導電シート。
4. 撥水性の材料が更に含まれた請求項 2 に記載の多孔質導電シート。
5. 実質的に前記無機導電繊維と前記無機導電粒子のみからなる請求項 2 に記載の多孔質導電シート。
6. 実質的に前記無機導電繊維、前記無機導電粒子および前記撥水性の材料のみからなる請求項 4 に記載の多孔質導電シート。
7. 前記無機導電繊維の長さが、3 mm 以上である請求項 2 乃至 6 のいずれかに記載の多孔質導電シート。
8. 前記無機導電粒子の直径が、前記無機導電繊維の直径の $1/2$ 以上である請求項 2 乃至 7 のいずれかに記載の多孔質導電シート。
9. 前記無機導電繊維が、炭素繊維である請求項 2 乃至 8 のいずれかに記載の多孔質導電シート。

10. 前記多孔質導電シートの電気抵抗が、 $150\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下である請求項2乃至9のいずれかに記載の多孔質導電シート。
11. 前記多孔質導電シートの厚みが、 0.03 乃至 0.3 mm であり、目付が、 10 乃至 220 g/m^2 である請求項2乃至10のいずれかに記載の多孔質導電シート。
12. 前記多孔質導電シートの引張り強さが、 $0.49\text{ N}/10\text{ mm}$ 幅以上である請求項2乃至11のいずれかに記載の多孔質導電シート。
13. 膨張黒鉛粒子がシート状に配列されてなる多孔質導電シート。
14. 前記膨張黒鉛粒子が、無機導電繊維に付着されてシート状に配列されてなる請求項13に記載の多孔質導電シート。
15. 前記無機導電繊維と前記膨張黒鉛粒子との接触面において、該膨張黒鉛粒子の表面が凹形をなしている請求項14に記載の多孔質導電シート。
16. 撥水性の材料が更に含まれた請求項14に記載の多孔質導電シート。
17. 実質的に前記無機導電繊維と前記無機導電粒子のみからなる請求項14に記載の多孔質導電シート。
18. 実質的に前記無機導電繊維、前記無機導電粒子および前記撥水性の材料のみからなる請求項16に記載の多孔質導電シート。
19. 前記無機導電繊維の長さが、 3 mm 以上である請求項14に記載

の多孔質導電シート。

20. 前記無機導電粒子の直径が、前記無機導電繊維の直径の $1/2$ 以上である請求項14に記載の多孔質導電シート。

21. 前記無機導電繊維が、炭素繊維である請求項14乃至20のいずれかに記載の多孔質導電シート。

22. 前記多孔質導電シートの電気抵抗が、 $150\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下である請求項14乃至21のいずれかに記載の多孔質導電シート。

23. 前記多孔質導電シートの厚みが、 0.03 乃至 0.3 mm であり、目付が、 10 乃至 220 g/m^2 である請求項14乃至22のいずれかに記載の多孔質導電シート。

24. 前記多孔質導電シートの引張り強さが、 $0.49\text{ N}/10\text{ mm}$ 幅以上である請求項14乃至23のいずれかに記載の多孔質導電シート。

25. 前記多孔質導電シートが、燃料電池の集電体に用いられる請求項1乃至24のいずれかに記載の多孔質導電シート。

26. 請求項1乃至24のいずれかに記載の多孔質導電シートが用いられた燃料電池用集電体。

27. 請求項26に記載の集電体に、触媒層が設けられてなる燃料電池用ユニット。

28. 請求項26に記載の集電体に、触媒層と高分子電解質膜が設けられてなる燃料電池用ユニット。

29. 請求項27あるいは28に記載のユニットからなる燃料電池。
30. 請求項29に記載の燃料電池が搭載された移動体。
31. 請求項1乃至は24のいずれかに記載の多孔質導電シートの製造方法であって、該多孔質導電シートの成形工程において、該シートが、シート面に垂直な方向に加圧されてなる多孔質導電シートの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03005

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ H01M4/86, H01M8/10, H01M4/64

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ H01M4/86, H01M8/10, H01M4/64

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 56-93265, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 28 July, 1981 (28. 07. 81),	1, 13, 25-31
Y	Claim 1 ; page 2, upper left column, lines 17 to 19 ; Fig. 2 (Family: none)	2-12, 14-24
Y	JP, 8-7897, A (Toyota Motor Corp.), 12 January, 1996 (12. 01. 96), Claim 1 ; Par. Nos. [0010], [0014] ; Fig. 2 (Family: none)	2-12, 14-24
A	JP, 61-32358, A (Pentel Co., Ltd.), 15 February, 1986 (15. 02. 86), Claims ; page 1, right column, lines 12 to 16 ; page 2, lower left column, lines 15, 16 (Family: none)	1-31
A	JP, 5-166513, A (Osaka Gas Co., Ltd.), 2 July, 1993 (02. 07. 93), Claims 1 to 5 ; Par. No. [0009]	1-31

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
31 August, 1999 (31. 08. 99)Date of mailing of the international search report
21 September, 1999 (21. 09. 99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C 1[°] H 0 1 M 4 / 8 6, H 0 1 M 8 / 1 0, H 0 1 M 4 / 6 4

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C 1[°] H 0 1 M 4 / 8 6, H 0 1 M 8 / 1 0, H 0 1 M 4 / 6 4

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-1999

日本国登録実用新案公報 1994-1999

日本国実用新案登録公報 1996-1999

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 56-93265, A (三洋電機株式会社), 28. 7月.	1, 13, 25
Y	1981 (28. 07. 81), 特許請求の範囲請求項1、第2頁 上左欄第17-19行、第2図 (ファミリーなし)	-31 2-12, 14 -24
Y	J P, 8-7897, A (トヨタ自動車株式会社), 12. 1月.	2-12, 14
	1996 (12. 01. 96), 特許請求の範囲請求項1、【00 10】、【0014】、第2図 (ファミリーなし)	-24
A	J P, 61-32358, A (ぺんてる株式会社) 15. 2月. 1 986 (15. 02. 86), 特許請求の範囲第1頁右欄第12- 16行、第2頁下左欄第15-16行 (ファミリーなし)	1-31

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31. 08. 99

国際調査報告の発送日

21.09.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

榊原 貴子

4 X 9444

電話番号 03-3581-1101 内線 3435



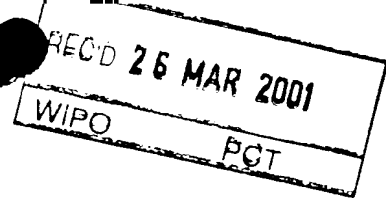
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 5-166513, A (大阪瓦斯株式会社), 02. 7月. 1993 (02. 07. 93), 特許請求の範囲請求項1-5、 【0009】	1-31

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)

[PCT36条及びPCT規則70]



出願人又は代理人 の書類記号 TP-99016	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 99/03005	国際出願日 (日.月.年) 04.06.99	優先日 (日.月.年) 16.11.98
国際特許分類 (IPC) Int.Cl ⁷ H01M4/86, H01M8/10, H01M4/64		
出願人 (氏名又は名称) 東レ株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 5 ページからなる。

☒ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で 15 ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 14.06.00	国際予備審査報告を作成した日 09.03.01	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 小川 進 電話番号 03-3581-1101 内線 3434	4 X 2930

様式PCT/IPEA/409(表紙)(1998年7月)

D

1. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

- ☒ 明細書 第 1, 4-9, 11-19, 22, 23, 25 ページ、 出願時に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書 第 2-3, 1, 10, 20, 21, 24 ページ、 24, 11, 00 付の書簡と共に提出されたもの
- ☒ 請求の範囲 第 6, 18, 27-30 項、 出願時に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲 第 3-5, 7-12, 15-17, 19-26, 31 項、 24, 11, 00 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ 図、 出願時に提出されたもの
図面 第 _____ ページ 図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面 第 _____ ページ 図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ 出願時に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☒ 請求の範囲 第 1-2, 13-14 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☒ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)	請求の範囲	3-12, 15-31	有
	請求の範囲		無
進歩性(IS)	請求の範囲	8, 20	有
	請求の範囲	3-7, 9-12, 15-19, 21-31	無
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲	3-12, 15-31	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

文献1: JP, 56-093265, A (二洋電機株式会社), 28. 7月. 1981 (28. 07. 81), 特許請求の範囲, 第2頁左上欄第14行-右上欄第3行

文献2: JP, 8-007897, A (トヨタ自動車株式会社), 12. 1月. 1996 (12. 01. 96), 【特許請求の範囲】, 【0010】, 【0014】, 【0020】, 【図2】

文献3: JP, 3-114106, A (大阪瓦斯株式会社), 15. 5月. 1991 (15. 05. 91), 特許請求の範囲, 第2頁左上欄第12行-18行, 第2頁左下欄第14行-右下欄第14行, 第4頁左下欄第6行-右下欄第14行 (ファミリーなし)

請求の範囲3-6, 15-18

請求の範囲3-6, 15-18に記載された発明は、国際調査報告で引用した文献1および国際調査報告で引用した文献2により進歩性を有しない。

文献1記載の多孔質導電シート、文献2記載の多孔質導電シートは互いに密接に関連した技術分野に属するものであるので、文献1記載の膨張黒鉛がシート状に配列されてなる多孔質導電シートに、文献2に記載される炭素粒子と絡み合った状態にて炭素短繊維を付着させる構成、撥水性樹脂を含ませる構成を適用することは、当業者であれば容易に想到し得たものである。

請求の範囲8, 20

請求の範囲8, 20に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献に対して進歩性を有する。

国際調査報告で引用されたいずれの文献にも、多孔質導電シートにおいて無機導電粒子の直径が無機導電繊維の直径の1/2以上である構成は記載されておらず、その構成を当業者が容易に想到し得たものとする根拠も存在しない。

補充欄 (いずれかの欄の大きさが足りない場合に使用すること)

第 V.2. 欄の続き

請求の範囲 7, 9-12, 19, 21-31

請求の範囲 7, 9-12, 19, 21-31 に記載された発明は、文献 1-2、および、先の見解書で引用した文献 3 により進歩性を有しない。

文献 1 記載の多孔質導電シート、文献 2 記載の多孔質導電シート、文献 3 記載の高電導性炭素繊維構造体は互いに密接に関連した技術分野に属するものであるので、文献 1 記載の多孔質導電シートに、文献 2 に記載される炭素粒子と絡み合った状態にて炭素短繊維を付着させる構成、撥水性樹脂を含ませる構成を適用するとともに、文献 3 に記載される長さ 3 ~ 30 mm の炭素繊維を含む目付量 30 g/m² で厚さ 0.3 mm のシート状炭素繊維構造体を適用することは、当業者であれば容易に想到し得たものである。

また、文献 2 には炭素繊維が炭素粒子に絡みついて強度および導電性が確保できること、文献 3 には炭素繊維と炭素粉末を併用することにより高導電性で且つ引張り強度にも優れた炭素繊維シートを得ることができることが記載されており、それらのことに基づいて、文献 1 記載の多孔質導電シートに文献 2-3 記載の構成を適用する際に、多孔質導電シートの引張り強さの下限を規定することも、当業者であれば容易に想到し得たものである。

補充欄 (いずれかの欄の大きさが足りない場合に使用すること)

第 1.5. 欄の続き

24. 11. 00 付けの手續補正書 (法第 11 条の規定による補正) により、出願時の明細書第 2 頁第 12 行と第 13 行の間に「更に、特開昭 56-93265 号公報、あるいは・・・(中略) ことが判明した」を挿入し、出願時の明細書第 2 頁第 15 乃至 16 行の「ハンドリング性が良好で、」を「ハンドリング性が良好でクリープ変形が少なく、」に補正しようとしている。

しかしながら、出願時の明細書全体を参酌しても、上記「更に、特開昭 56-93265 号公報、あるいは・・・(中略) ことが判明した」こと、および、「ハンドリング性が良好でクリープ変形が少な」いことは自明な事項ではない。

したがって、24. 11. 00 付けの手續補正書による明細書第 2 頁についての補正は出願時における開示の範囲を越えてなされたものである。

また、24. 11. 00 付けの手續補正書 (法第 11 条の規定による補正) により、出願時の明細書第 24 頁の表 4 (続き) の第 5 列の数値「0. 7」を「0. 04」に補正しようとしている。

しかしながら、出願時の明細書全体を参酌しても、出願時の明細書第 24 頁の表 4 (続き) の第 5 列の数値が「0. 04」であることは自明ではない。

したがって、24. 11. 00 付けの手續補正書による明細書第 24 頁についての補正は出願時における開示の範囲を越えてなされたものである。

とする。

製造あるいは使用において、構成成分の脱落が少ない、あるいは、機械的力が作用しても壊れ難く、電気抵抗が低く、かつ、安価な多孔質導電シートおよびその製造方法を提供することを目的とする。

本発明者の検討により、この目的は、無機導電粒子が無機導電繊維に付着してシート状に配列されてなる多孔質導電シートに含まれる当該無機導電粒子を、膨張黒鉛粒子とすることで達成可能であることが判明した。

ここで、膨張黒鉛粒子とは、黒鉛粒子が、硫酸、硝酸などにより層間化合物化された後、急速加熱により膨張せしめられて得られる黒鉛粒子を云う。通常、膨張黒鉛粒子の結晶構造における層間距離は、原料黒鉛粒子の

が提案されている。しかし、この集電体は、厚さ方向の電気抵抗が高くなると云う欠点を有する。

厚さ方向の電気抵抗を改善する方法として、WO 9 8 2 7 6 0 6 号公報に、不織布状の繊維集合体に、導電性フィラーを添加する方法が提案され、このフィラーとして、カーボンブラック、黒鉛、あるいは、炭化ホウ素の粒子が好ましく用いられることが開示されている。

しかし、カーボンブラック粒子は、粒子径が非常に小さいため、脱落や流出により、繊維集合体からの離脱現象を起こし易い。この離脱を防止するために、カーボンブラック粒子を結着する材料を多く加えた場合、電気抵抗が高くなる。黒鉛粒子や炭化ホウ素粒子は、粒子が硬いため、繊維集合体が加圧されたときに、繊維集合体からの離脱現象を起こし易い。更に、粒子と繊維間の接触面積も少なく、電気抵抗が高くなる。

更に、特開昭56-93265号公報、あるいは、特開昭61-32358号公報には、膨張黒鉛からなる多孔質電極が開示されている。

しかし、この従来の膨張黒鉛からなる多孔質電極は、燃料電池の集電体として燃料電池に組み込まれ、常時加圧された状態で電池内での使用が継続すると、膨張黒鉛からなる多孔質電極は柔軟性を有するため、この加圧による破損、すなわち、クリープ変形を起こし、予め形成されている空孔が変形、縮小して、電極反応に関与する物質の拡散・透過機能が著しく低下することが判明した。

集電機能、電極反応に関与する物質の拡散・透過機能が良好なことは勿論であるが、これらに加え、集電体の製造工程、更には、集電体が電池に装着されるまでの工程において、さらに、電池として使用される間において、損傷を受け難い、すなわち、ハントリング性が良好でクリープ変形が少なく、かつ、電気抵抗が低い集電体の開発が、要望されている。更には、そのような集電体が、安価に製造出来ることが望まれている。

発 明 の 開 示

この発明は、従来の技術における集電体の上述した問題点の解消を目的

その約50乃至500倍である。

無機導電粒子が無機導電繊維に付着されてシート状に配列されてなる多孔質導電シート、すなわち、気体透過性を有する導電シートに含まれる当該無機導電粒子の一部あるいは全部が、膨張黒鉛粒子である多孔質導電シートは、従来、知られていない。

膨張黒鉛粒子は、それ自体、形状の変形性に富む。この性質は、柔軟性と云う言葉で表現される。この柔軟性は、膨張黒鉛粒子とそれに隣接する他の物体に対する膨張黒鉛粒子の形態的融和性により観察される。

この形態的融和性は、膨張黒鉛粒子同士が、少なくとも一部が重なり合った状態で加圧作用を受けると、加圧状態に応じて、互いに変形し、粒子同士が少なくとも部分的に接合することにより、観察される。

また、この形態的融和性は、膨張黒鉛粒子と、それらが気体透過性が確保される状態でシート状に配列せしめられる場合に用いられる補助材（例えば、カーボンブラックなどの従来用いられている柔軟性を有しない無機導電粒子、あるいは、炭素繊維などの従来用いられている無機導電繊維）とか、共に加圧された場合、膨張黒鉛粒子が、補助材の外形状に沿って、変形され、この補助材に接合されることにより、観察される。

膨張黒鉛粒子が有する柔軟性あるいは形態的融和性、および、膨張黒鉛粒子が用いられて形成された多孔質導電シートの観察から、多孔質導電シートを形成する無機導電粒子が、柔軟性を有する粒子であれば、この発明の目的が達成されることが、理解される。

この発明の目的を達成するためのこの発明に係る多孔質導電シートは、次の通り。

第1の態様：

柔軟性を有する無機導電粒子が無機導電繊維に付着されてシート状に配列され、前記無機導電繊維と前記柔軟性を有する無機導電粒子との接触面において、前記無機導電繊維が、前記柔軟性を有する無機導電粒子の表面を凹形に変形させて、前記柔軟性を有する無機導電粒子に接触している多孔質導電シート。

第2の態様：

膨張黒鉛粒子が無機導電繊維に付着されてシート状に配列され、前記無機導電繊維と前記膨張黒鉛粒子との接触面において、前記無機導電繊維が、前記膨張黒鉛粒子の表面を凹形に変形させて、前記膨張黒鉛粒子に接触している多孔質導電シート。

これらいずれの態様においても、柔軟性を有する無機導電粒子がシート状の配列を好ましく形成するために、従来の多孔質導電シートにおけるシ

この発明に係る多孔質導電シートの電気抵抗 R の測定は、次による。

幅 50 mm、長さ 200 mm、厚み 1.5 mm の表面が平滑な平面を有するガラス状炭素板の片面に、幅 50 mm、長さ 200 mm、厚み 0.1 mm の銅箔が貼着された試験電極板が、2枚用意される。2枚の試験電極板は、実質的に均一な間隔を保ち、ガラス状炭素板の面同士が対向して位置せしめられる。2枚の試験電極板のそれぞれの一端には、電流用の端子が、それぞれ他端には、電圧用の端子が、設けられている。

直径 4.6 mm の円形に切り出されたシートが、前記間隙に挿入され、2枚の試験電極板の中央部に、載置される。載置されたシートに 0.98 MPa の圧力が作用するように、試験電極板が移動される。電流用の端子にて、2枚の試験電極板間に 1 A の電流が流される。電圧用の端子にて、この時の電圧 V (V) が測定される。測定された電圧 V の値が用いられ、次式により、抵抗 R ($m\Omega \cdot cm^2$) が求められる。

$$R = V \times 2.3 \times 2.3 \times \pi \times 1000$$

ここで、 π は円周率である。

この発明に係る多孔質導電シートの電気抵抗は、 $100 m\Omega \cdot cm^2$ 以下であることが好ましく、 $50 m\Omega \cdot cm^2$ 以下であることがより好ましく、 $15 m\Omega \cdot cm^2$ 以下であることが更に好ましい。

撥水性のフッ素樹脂を含む多孔質導電シートの電気抵抗は、 $150 m\Omega \cdot cm^2$ 以下であることが好ましく、 $70 m\Omega \cdot cm^2$ 以下であることがより好ましく、 $30 m\Omega \cdot cm^2$ 以下であることが更に好ましい。

この発明に係る多孔質導電シートの厚みの測定は、次による。

シート（試料）が、均一な厚みで平滑な表面を有する2枚のガラス状炭素板からなる圧子で挟まれ、次いで、圧子の移動により、シートに、0.98 MPa の一様な面圧が加えられる。このときの加圧力は 1800 N である。一様な面圧とするために、一方の圧子は、球座で受けられており、上下の圧子の加圧面のなす角度が、可変とされている。

試料が装着されない状態で、上下の圧子に 1800 N の加圧力を加えたときの圧子間隔 L_a と試料が装着され上記加圧をしたときの圧子間隔 L_b

水分を除去する目的で、シートは、2枚の濾紙に挟まれ、軽く加圧された。その後、濾紙が外され、シートは、乾燥された。乾燥後、シートは、ロールプレスされ、多孔質導電シートが製造された。ロールプレスは、クリアランスが、 $220\mu\text{m}$ 、 $170\mu\text{m}$ 、 $120\mu\text{m}$ に調整され、3回行われた。

実施例15、および、16：

長さ12mmにカットされたPAN系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末（東洋炭素（株）製、かさ密度 $0.14\text{g}/\text{cm}^3$ 、平均粒径 100 乃至 $200\mu\text{m}$ ）が、重量比で1：1に混合され、ナトリウムカルボキシメチルセルロース水溶液中に分散せしめられた。この分散液が用いられ、炭素繊維の短繊維に膨張黒鉛粉末が付着したシートが、金網上に抄造された。水分を除去する目的で、シートは、2枚の濾紙に挟まれ、軽く加圧された。その後、濾紙が外され、シートは、乾燥された。乾燥後、シートは、ロールプレスされ、多孔質導電シートが製造された。実施例15では、ロールプレスは、クリアランスが、 $220\mu\text{m}$ 、 $170\mu\text{m}$ 、 $120\mu\text{m}$ に調整され、3回行われた。実施例16は、製造された多孔質導電シートそのものであり、ロールプレスは行われなかった。

更に、この多孔質導電シートは、空气中で 200°C 、30分の熱処理を受け、FEPディスパージョン（ネオフロンFEPディスパージョン、ダイキン工業株式会社製）が含浸せしめられ、その後、シートは、2枚の濾紙に挟まれ、軽く加圧された。次いで、シートから濾紙が外され、シートは、乾燥された。乾燥後のシートは、 $0.15\text{kgf}/\text{cm}^2$ に加圧されながら 310°C 、3時間の熱処理を受け、多孔質導電シートが製造された。

実施例17：

長さ12mmにカットされたPAN系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末（東洋炭素（株）製、かさ密度 $0.14\text{g}/\text{cm}^3$ 、平均粒径 100 乃至 $200\mu\text{m}$ ）とPTFEディスパージョン（ポリフロンPTFEディスパージョン、ダイキン工業株式会社製）が用いられ、実施例11と同様にして多孔質導電シートが製造された。

実施例 18、および、19：

長さ 12 mm にカットされた PAN 系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末（東洋炭素（株）製、かさ密度 0.14 g/cc cm^3 、平均粒径 100 乃至 200 μm ）と FEP ディスパージョン（ネオフロン FEP ディスパージョン、ダイキン工業株式会社製）が用いられ、実施例 18 は、実施例 15 と、実施例 19 は、実施例 16 と同様にして、多孔質導電シートが製造された。

実施例 20：

長さ 12 mm にカットされた PAN 系炭素繊維の短繊維と膨張黒鉛粉末（東洋炭素（株）製、かさ密度 0.14 g/cc cm^3 、平均粒径 100 乃至 200 μm ）が、重量比で 1：1 に混合され、ナトリウムカルボキシメチルセルロース水溶液中に分散せしめられた。この分散液が用いられ、炭素繊維の短繊維に膨張黒鉛粉末が付着したシートが、金網上に抄造された。水分を除去する目的で、シートは、2 枚の濾紙に挟まれ、軽く加圧された。その後、濾紙が外され、シートは、乾燥された。乾燥後のシートは、ロールプレスされ、多孔質導電シートが製造された。ロールプレスは、クリアランスが、220 μm 、170 μm 、120 μm に調整され、3 回行われた。

更に、この多孔質導電シートは、空气中で 200℃、30 分の熱処理された後、ポリビニリデンフロライド（PVDF）の N-メチル-2-ピロリドン溶液（濃度 10 wt%）が含浸せしめられた。含浸後、シートは、2 枚の濾紙に挟まれ、軽く加圧された。その後、シートから濾紙が外され、シートは、乾燥された。乾燥されたシートは、 0.15 kgf/cc cm^2 に加圧されながら 200℃、3 時間の熱処理を受け、多孔質導電シートが製造された。

実施例 10 乃至 13 で得られた多孔質導電シートに関するデータが、表 2 に示される。実施例 14 乃至 16 で得られた多孔質導電シートに関するデータが、表 3 に示される。実施例 17 乃至 20 で得られた多孔質導電シートに関するデータが、表 4 に示される。

表 4

	導電粒子	結着高分子		目 付 (g/m ²)	重 量 比 (%)			
		1	2		炭素 纖維	導電 粒子	結着高分子	
							1	2
実施例17	膨張黒鉛	CMC	PTFE	8 0	3 1	4 7	1	2 1
実施例18	膨張黒鉛	CMC	FEP	6 4	3 7	5 5	1	7
実施例19	膨張黒鉛	CMC	FEP	8 4	3 1	4 7	1	2 1
実施例20	膨張黒鉛	CMC	PVDF	8 0	3 2	4 7	1	2 0

表 4 (続き)

	0.98MPa加圧 時の電気抵抗 (mΩ・cm ²)	0.98MPa加圧 時の厚み (mm)	空気を14cm/秒 透過時の差圧 (mmAq)	引張強さ 上段(kgf /10mm幅) 下段(N /10mm幅)	接触角 (°)
実施例17	2 5	0. 1 1	3. 0	0.04 0.4	1 4 1
実施例18	3 1	0. 1 2	2. 0		
実施例19	5 2	0. 1 2	4. 6	1.2 12	1 4 1
実施例20	2 8	0. 1 2	4. 4	1.3 13	

請 求 の 範 囲

1. (削除)
2. (削除)
3. (補正後) 柔軟性を有する無機導電粒子が無機導電繊維に付着されてシート状に配列され、前記無機導電繊維と前記柔軟性を有する無機導電粒子との接触面において、前記無機導電繊維が、前記柔軟性を有する無機導電粒子の表面を凹形に変形させて、前記柔軟性を有する無機導電粒子に接触している多孔質導電シート。
4. (補正後) 撥水性の材料が更に含まれた請求項 3 に記載の多孔質導電シート。
5. (補正後) 実質的に前記無機導電繊維と前記無機導電粒子のみからなる請求項 3 に記載の多孔質導電シート。
6. 実質的に前記無機導電繊維、前記無機導電粒子および前記撥水性の材料のみからなる請求項 4 に記載の多孔質導電シート。
7. (補正後) 前記無機導電繊維の長さが、3 mm 以上である請求項 3 乃至 6 のいずれかに記載の多孔質導電シート。
8. (補正後) 前記無機導電粒子の直径が、前記無機導電繊維の直径の $1/2$ 以上である請求項 3 乃至 7 のいずれかに記載の多孔質導電シート。

9. (補正後) 前記無機導電繊維が、炭素繊維である請求項3乃至8のいずれかに記載の多孔質導電シート。

1 0. (補正後) 前記多孔質導電シートの電気抵抗が、 $150\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下である請求項3乃至9のいずれかに記載の多孔質導電シート。

1 1. (補正後) 前記多孔質導電シートの厚みが、 0.03 乃至 0.3 mm であり、目付が、 10 乃至 220 g/m^2 である請求項3乃至10のいずれかに記載の多孔質導電シート。

1 2. (補正後) 前記多孔質導電シートの引張り強さが、 0.49 N/10 mm 幅以上である請求項3乃至11のいずれかに記載の多孔質導電シート。

1 3. (削除)

1 4. (削除)

1 5. (補正後) 膨張黒鉛粒子が無機導電繊維に付着されてシート状に配列され、前記無機導電繊維と前記膨張黒鉛粒子との接触面において、前記無機導電繊維が、前記膨張黒鉛粒子の表面を凹形に変形させて、前記膨張黒鉛粒子に接触している多孔質導電シート。

1 6. (補正後) 撥水性の材料が更に含まれた請求項15に記載の多孔質導電シート。

1 7. (補正後) 実質的に前記無機導電繊維と前記無機導電粒子のみからなる請求項15に記載の多孔質導電シート。

1 8. 実質的に前記無機導電繊維、前記無機導電粒子および前記撥水性の材料のみからなる請求項16に記載の多孔質導電シート。

19. (補正後) 前記無機導電繊維の長さが、3 mm以上である請求項
15に記載

の多孔質導電シート。

20. (補正後) 前記無機導電粒子の直径が、前記無機導電繊維の直径の $1/2$ 以上である請求項15に記載の多孔質導電シート。

21. (補正後) 前記無機導電繊維が、炭素繊維である請求項15乃至20のいずれかに記載の多孔質導電シート。

22. (補正後) 前記多孔質導電シートの電気抵抗が、 $150\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下である請求項15乃至21のいずれかに記載の多孔質導電シート。

23. (補正後) 前記多孔質導電シートの厚みが、 0.03 乃至 0.3 mm であり、目付が、 10 乃至 220 g/m^2 である請求項15乃至22のいずれかに記載の多孔質導電シート。

24. (補正後) 前記多孔質導電シートの引張り強さが、 0.49 N/10 mm 幅以上である請求項15乃至23のいずれかに記載の多孔質導電シート。

25. (補正後) 前記多孔質導電シートが、燃料電池の集電体に用いられる請求項3乃至12および請求項15乃至24のいずれかに記載の多孔質導電シート。

26. (補正後) 請求項3乃至12および請求項15乃至24のいずれかに記載の多孔質導電シートが用いられた燃料電池用集電体。

27. 請求項26に記載の集電体に、触媒層が設けられてなる燃料電池用ユニット。

28. 請求項26に記載の集電体に、触媒層と高分子電解質膜が設けられてなる燃料電池用ユニット。

29. 請求項27あるいは28に記載のユニットからなる燃料電池。

30. 請求項29に記載の燃料電池が搭載された移動体。

31. (補正後) 請求項3乃至12および請求項15乃至24のいずれかに記載の多孔質導電シートの製造方法であって、該多孔質導電シートの成形工程において、該シートが、シート面に垂直な方向に加圧されてなる多孔質導電シートの製造方法。

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

TORAY INDUSTRIES, INC.
2-1, Nihonbashi Muromachi 2-chome
Chuo-ku
Toyko 103-8666
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 25 May 2000 (25.05.00)		IMPORTANT NOTICE	
Applicant's or agent's file reference TP-99016			
International application No. PCT/JP99/03005	International filing date (day/month/year) 04 June 1999 (04.06.99)	Priority date (day/month/year) 16 November 1998 (16.11.98)	
Applicant TORAY INDUSTRIES, INC. et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
JP, KR, US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
CA, EP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on
25 May 2000 (25.05.00) under No. WO 00/30195

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

FILED 12.6.99
JP, KR, US, EP
PCT/IB/308/11

2004

However, carbon black particles are likely to come off or run out to leave from the fiber aggregate, since the particle size is very small. If a material for binding the carbon black particles is added in a large quantity for preventing the leaving, the electric resistance becomes high. Graphite particles or boron carbide particles are likely to leave from the fiber aggregate when the fiber aggregate is pressurized, since they are hard. Furthermore, the contact area between the particles and the fibers is so small as to raise the electric resistance.

It is demanded to develop a current collector that is not only good in the function of collecting the electric current and in the function of allowing the materials participating in the electrode reaction to be diffused and permeate, but also unlikely to be damaged in the current collector production process and in the process till the current collector is installed in the cell, i.e., good in handling convenience, and also low in electric resistance. It is also desired that such a current collector can be produced at a low cost.

Disclosure of the invention

The object of the invention is to solve the above-mentioned problems of current collectors in the prior art.

The object of the invention is to provide an inexpensive porous conductive sheet unlikely to allow any component to come off during production and use, unlikely to be broken even if mechanical force acts, and low in electric resistance, and also
5 to provide a production method thereof.

The inventors studied and found that the object could be achieved by using expanded graphite particles as inorganic electrically conductive particles constituting the porous conductive sheet.

10 The expanded graphite particles refer to the graphite particles obtained by converting graphite particles into an interlaminar compound using, for example, sulfuric acid or nitric acid, and quickly heating for expanding it. Usually the interlaminar distance in the crystal structure of expanded
15 graphite particles is about 50 to 500 times that of the raw graphite particles.

A porous conductive sheet, i.e., a gas permeable electrically conductive sheet, in which some or all of the inorganic electrically conductive particles are expanded
20 graphite particles, is not known hitherto.

In the observation of the flexibility or form adaptability of expanded graphite particles and the porous conductive sheet formed by using the expanded graphite particles, it can be understood that the object of the invention can be achieved if
5 the inorganic electrically conductive particles used to form the porous conductive sheet are flexible particles.

The porous conductive sheet of the invention for achieving the object of the invention can be provided in either of the following cases.

10 The first case:

A porous conductive sheet, comprising flexible inorganic electrically conductive particles disposed to form a sheet.

The second case:

A porous conductive sheet, comprising expanded graphite
15 particles disposed to form a sheet.

In either of these cases, for ensuring that the flexible inorganic electrically conductive particles are preferably disposed to form a sheet, the conventional methods for forming porous conductive sheets can be applied. A typical example is
20 to use a sheet-like substrate composed of inorganic electrically conductive fibers for supporting the flexible inorganic

for current, a current of 1 A is fed to flow between the two test electrode plates. At the terminals for voltage, voltage V (V) at this moment is measured. The value of the measured voltage V is used to obtain resistance R ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$) from the following
5 formula.

$$R = V \times 2.4 \times 2.4 \times \pi \times 1000$$

where π is the ratio of the circumference of a circle to its diameter.

It is preferable that the electric resistance of the porous
10 conductive sheet of the invention is $100 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ or less. More preferable is $50 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ or less, and further more preferable is $15 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ or less.

It is preferable that the electric resistance of the porous
conductive sheet containing the water repellent fluorine resin
15 is $150 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ or less. More preferable is $70 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ or less, and further more preferable is $30 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ or less.

The thickness of the porous conductive sheet of the invention is measured as follows.

A sheet (sample) is held between two uniformly thick
20 vitreous carbon plates having smooth surfaces used as indenters. Then, the indenters are moved to apply a uniform face pressure

carboxymethyl cellulose aqueous solution. The dispersion was scooped on a wire cloth, to form a sheet with the expanded graphite powder deposited on the short carbon fibers. The sheet was held between two sheets of filter paper and lightly pressurized for the purpose of removing water. Then, the filter paper was removed, and the sheet was dried. The dried sheet was pressed using a roll pressed, to produce a porous conductive sheet. In Example 15, the clearance of the roll press was adjusted to 220 μm , 170 μm and 120 μm , for pressing three times. In Example 16, the produced porous conductive sheet was not pressed using a roll press.

Furthermore, the porous conductive sheet was heat-treated in air at 200°C for 30 minutes, and impregnated with an FEP dispersion (Neofuron PTFE Dispersion produced by Daikin Industries, Ltd.). The sheet was held between two sheets of filter paper and lightly pressurized. Then, the filter paper was removed from the sheet, and the sheet was dried. The dried sheet was pressurized at 0.15 kgf/cm² while being heat-treated at 310°C for 3 hours, to produce a porous conductive sheet.

Example 17:

A porous conductive sheet was produced as described for Example 11, except that short PAN carbon fibers cut to a length of 12 mm, expanded graphite powder (produced by Toyo Carbon K.K., bulk density 0.14 g/cm³, average particle size 100 to 200 μm) and a PTFE dispersion (Polyfuron PTFE Dispersion produced by Daikin Industries, Ltd.) were used.

Examples 18 and 19

The porous conductive sheet of Example 18 was produced as described for Example 15, and the porous conductive sheet of Example 19 was produced as described for Example 16, except that short PAN carbon fibers cut to a length of 12 mm, expanded graphite powder (produced by Toyo Carbon K.K., bulk density 0.14 g/cm³, average particle size 100 to 200 μm) and an FEP dispersion (Neofuron PTFE Dispersion produced by Daikin Industries, Ltd.) were used.

Example 20:

Short PAN carbon fibers cut to a length of 12 mm and expanded graphite powder (produced by Toyo Carbon K.K., bulk density 0.14 g/cm³, average particle size 100 to 200 μm) were mixed at a ratio by weight of 1:1, and the mixture was dispersed into a sodium carboxymethyl cellulose. The dispersion was scooped on a wire

Table 4

	Electrically conductive particles	Binding polymer		Unit weight (g/m ²)	Ratio by weight (%)			
		1	2		Carbon fibers	Electrically conductive particles	Binding polymer	
							1	2
Example 17	Expanded graphite	CMC	PTFE	80	31	47	1	21
Example 18	Expanded graphite	CMC	FEP	64	37	55	1	7
Example 19	Expanded graphite	CMC	FEP	84	31	47	1	21
Example 20	Expanded graphite	CMC	PVDF	80	32	47	1	20

Table 4 (continued)

	Electric resistance with pressurization at 0.98 MPa (m Ω · cm ²)	Thickness with pressurization at 0.98 MPa (mm)	Differential pressure with air permeating at 14 cm/sec. (mmAq)	Tensile strength (kgf/mm width)	Contact angle (°)
Example 17	25	0.11	3.0	0.7	141
Example 18	31	0.12	2.0		
Example 19	52	0.12	4.6	1.2	141
Example 20	28	0.12	4.4	1.3	

Claims

1. A porous conductive sheet, comprising flexible inorganic electrically conductive particles disposed to form a sheet.

2. A porous conductive sheet according to claim 1, wherein
5 the flexible inorganic electrically conductive particles are disposed to form a sheet, while being deposited on inorganic electrically conductive fibers.

3. A porous conductive sheet according to claim 2, wherein
10 the surfaces of the inorganic electrically conductive particles are recessed at the contact faces between the inorganic electrically conductive fibers and the inorganic electrically conductive particles.

4. A porous conductive sheet according to claim 2, which includes a water repellent material.

15 5. A porous conductive sheet according to claim 2, which substantially consists of the inorganic electrically conductive fibers and the inorganic electrically conductive particles only.

6. A porous conductive sheet according to claim 4, which
20 substantially consists of the inorganic electrically conductive fibers, the inorganic electrically conductive particles and the water repellent material only.

7. A porous conductive sheet according to any one of claims 2 through 6, wherein the length of the inorganic electrically conductive fibers is 3 mm or more.

8. A porous conductive sheet according to any one of claims 2 through 7, wherein the diameter of the inorganic electrically conductive particles is 1/2 or more of the diameter of the inorganic electrically conductive fibers.

9. A porous conductive sheet according to any one of claims 2 through 8, wherein the inorganic electrically conductive fibers are carbon fibers.

10. A porous conductive sheet according to any one of claims 2 through 9, which has an electric resistance of $150 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ or less.

11. A porous conductive sheet according to any one of claims 2 through 10, which has a thickness of 0.03 to 0.3 mm and a unit weight of 10 to 220 g/m².

12. A porous conductive sheet according to any one of claims 2 through 11, which has a tensile strength of 0.49 N/10 mm width or more.

13. A porous conductive sheet, comprising expanded graphite particles disposed to form a sheet.

14. A porous conductive sheet according to claim 13, wherein the expanded graphite particles are disposed to form a sheet, while being deposited on inorganic electrically conductive fibers.

5 15. A porous conductive sheet according to claim 14, wherein the surfaces of the expanded graphite particles are recessed at the contact faces between the inorganic electrically conductive fibers and the expanded graphite particles.

16. A porous conductive sheet according to claim 14, which
10 further contains a water repellent material.

17. A porous conductive sheet according to claim 14, which substantially consists of the inorganic electrically conductive fibers and the inorganic electrically conductive particles only.

18. A porous conductive sheet according to claim 16, which
15 substantially consists of the inorganic electrically conductive fibers, the inorganic electrically conductive particles and the water repellent material only.

19. A porous conductive sheet according to claim 14, wherein the length of the inorganic electrically conductive fibers is 3
20 mm or more.

20. A porous conductive sheet according to claim 14, wherein the diameter of the inorganic electrically conductive particles is 1/2 or more of the diameter of the inorganic electrically conductive fibers.

5 21. A porous conductive sheet according to any one of claims 14 through 20, wherein the inorganic electrically conductive fibers are carbon fibers.

22. A porous conductive sheet according to any one of claims 14 through 21, which has an electric resistance of $150 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$
10 or less.

23. A porous conductive sheet according to any one of claims 14 through 22, which has a thickness of 0.03 to 0.3 mm and a unit weight of 10 to 220 g/m^2 .

24. A porous conductive sheet according to any one of claims
15 14 through 23, which has a tensile strength of 0.49 N/10 mm width.

25. A porous conductive sheet according to any one of claims 1 through 24, which is used as a current collector of a fuel cell.

26. A current collector for a fuel cell, comprising the use of the porous conductive sheet as set forth in any one of claims
20 1 through 24.

27. A unit for a fuel cell, comprising the current collector as set forth in claim 26, provided with a catalyst layer.

28. A unit for a fuel cell, comprising the current collector as set forth in claim 26, provided with a catalyst layer and a
5 polymer electrolyte film.

29. A fuel cell, comprising the unit as set forth in claim 27 or 28.

30. A movable body, mounted with the fuel cell as set forth in claim 29.

10 31. A method for producing the porous conductive sheet as set forth in any one of claims 1 through 24, comprising the step of pressurizing the porous conductive sheet in the direction perpendicular to the surface of the sheet in the step of forming the porous conductive sheet.

PCT/JP99/03005

English Translations of the Attached Documents to the International Preliminary Examination Report dated 09.03.01 under PCT 36 and PCT Rule 70 enclosed in the Notice for sending the Report under PCT Rule 71.1. dispatched by the International Preliminary Examining Authority on 21.03.01.

In the Report, it is indicated that the Attached Documents consist of 15 pages in total which are Specification on pages 2-3/1, 10, 20, 21, and 24 submitted together with the Correspondence dated 24.11.00 and Claims 3-5, 7-12, 15-17, 19-26, and 31 submitted together with the Correspondence dated 24.11.00.

The Attached Documents in English consist of 16 pages and are enclosed herewith.

Amendments of the Original Specification and Claims

In the Specification:

As shown with the Amended Pages 3, 3/1, 4, 4/1, 6, 6/1, 22, 38, 39, and 44.

In the Claims:

As shown with the Amended Pages 46, 47, 48, 49, 49/1, and 50.

EP US

PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)

[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 TP-99016	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/03005	国際出願日 (日.月.年) 94.06.99	優先日 (日.月.年) 16.11.98
出願人(氏名又は名称) 東レ株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフロッピーディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフロッピーディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった

☐ 書面による配列表に記載した配列とフロッピーディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第1欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が不明している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☐ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☐ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C 1° H 0 1 M 4 / 8 6, H 0 1 M 8 1 0, H 0 1 M 4 / 6 4

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C 1° H 0 1 M 4 / 8 6, H 0 1 M 8 1 0, H 0 1 M 4 / 6 4

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-1999

日本国登録実用新案公報 1994-1999

日本国実用新案登録公報 1996-1999

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 56-93265, A (三洋電機株式会社), 28. 7月. 1981 (28. 07. 81), 特許請求の範囲請求項1、第2頁 上左欄第17-19行、第2図 (ファミリーなし)	1, 13, 25 -31
Y		2-12, 14 -24
Y	J P, 8-7897, A (トヨタ自動車株式会社), 12. 1月. 1996 (12. 01. 96), 特許請求の範囲請求項1、【00 10】、【0014】、第2図 (ファミリーなし)	2-12, 14 -24
A	J P, 61-32358, A (ぺんてる株式会社) 15. 2月. 1 986 (15. 02. 86), 特許請求の範囲第1頁右欄第12- 16行、第2頁下左欄第15-16行 (ファミリーなし)	1-31

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31. 08. 99

国際調査報告の発送日

11.09.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

柳原 貴子

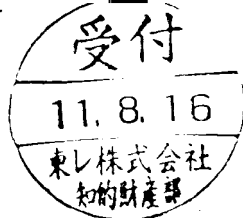


4 X

9444

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 5-166513, A (大阪瓦斯株式会社), 02. 7月. 1993 (02. 07. 93), 特許請求の範囲請求項1-5、 【0009】	1-31



From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF RECEIPT OF
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

To:

TORAY INDUSTRIES, INC.
2-1, Nihonbashi Muromachi 2-chome
Chuo-ku
Toyko 103-8666
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 01 July 1999 (01.07.99)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference TP-99016 ✓	International application No. PCT/JP99/03005 ✓

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

TORAY INDUSTRIES, INC. (for all designated States except US) ✓
INOUE, Mikio et al (for US) ✓

International filing date : 04 June 1999 (04.06.99) ✓
Priority date(s) claimed : 16 November 1998 (16.11.98) ✓
Date of receipt of the record copy
by the International Bureau : 22 June 1999 (22.06.99) ✓

List of designated Offices :

EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE ✓
National : CA, JP, KR, US ✓ ✓ ✓ ✓

ATTENTION

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

- ☒ time limits for entry into the national phase
- ☒ confirmation of precautionary designations
- ☒ requirements regarding priority documents

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer: M. Sakai ✓ Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	--



PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

TORAY INDUSTRIES, INC.
2-1, Nihonbashi Muromachi 2-chome
Chuo-ku
Toyko 103-8666
JAPON

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing (day/month/year) 12 August 1999 (12.08.99)	
Applicant's or agent's file reference TP-99016	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP99/03005	International filing date (day/month/year) 04 June 1999 (04.06.99)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 16 November 1998 (16.11.98)
Applicant TORAY INDUSTRIES, INC. et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
16 Nove 1998 (16.11.98)	10/325264	JP	27 July 1999 (27.07.99)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Carlos Naranjo

Telephone No. (41-22) 338.83.38

PCP

REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

For receiving Office use only

International Application No. PCT/JP99/03005

International Filing Date 04.06.99

RO/JP
Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or agent's file reference
(if desired) (12 characters maximum) TP-99016

Box No. I TITLE OF INVENTION

Porous Conductive Sheet and Method for Producing the Same

Box No. II APPLICANT

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

TORAY INDUSTRIES, INC.

2-1, Nihonbashi Muromachi 2-chome, Chuo-ku,

Tokyo 103-8666 JAPAN

☐ This person is also inventor.

Telephone No. 03-3245-5648

Facsimile No. 047-350-6062

Teleprinter No. J33623

State (that is, country) of nationality: Japan

State (that is, country) of residence: Japan

This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☒ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box

Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

INOUE Mikio

13-1, Sonoyama 2-chome, Otsu-shi,

Shiga 520-0842 Japan

This person is:

☐ applicant only

☒ applicant and inventor

☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality: Japan

State (that is, country) of residence: Japan

This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box

☒ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.

Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE

The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as: ☐ agent ☐ common representative

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.

Continuation of Box No. III **OTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)***If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request.*

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

NAKAE Takeji

29-23, Jinryou 2-chome, Otsu-shi,

Shiga 520-2132 Japan

This person is:

☐ applicant only☒ applicant and inventor☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

Japan

State (that is, country) of residence:

Japan

This person is applicant for the purposes of:

☐ all designated States☐ all designated States except the United States of America☒ the United States of America only☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

This person is:

☐ applicant only☐ applicant and inventor☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

State (that is, country) of residence:

This person is applicant for the purposes of:

☐ all designated States☐ all designated States except the United States of America☐ the United States of America only☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

This person is:

☐ applicant only☐ applicant and inventor☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

State (that is, country) of residence:

This person is applicant for the purposes of:

☐ all designated States☐ all designated States except the United States of America☐ the United States of America only☐ the States indicated in the Supplemental Box

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

This person is:

☐ applicant only☐ applicant and inventor☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)

State (that is, country) of nationality:

State (that is, country) of residence:

This person is applicant for the purposes of:

☐ all designated States☐ all designated States except the United States of America☐ the United States of America only☐ the States indicated in the Supplemental Box☐ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.

Box No.V DESIGNATION STATES

The following designations are hereby made under Rule 4.9(a) (mark the applicable check-boxes; at least one must be marked):

Regional Patent

- ☐ AP ARIPO Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SZ Swaziland, UG Uganda, ZW Zimbabwe, and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT
- ☐ EA Eurasian Patent: AM Armenia, AZ Azerbaijan, BY Belarus, KG Kyrgyzstan, KZ Kazakhstan, MD Republic of Moldova, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT
- ☒ EP European Patent: AT Austria, BE Belgium, CH and LI Switzerland and Liechtenstein, CY Cyprus, DE Germany, DK Denmark, ES Spain, FI Finland, FR France, GB United Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT
- ☐ OA OAPI Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Central African Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, GA Gabon, GN Guinea, ML Mali, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line)

National Patent (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line):

- | | |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> AL Albania | <input type="checkbox"/> LS Lesotho |
| <input type="checkbox"/> AM Armenia | <input type="checkbox"/> LT Lithuania |
| <input type="checkbox"/> AT Austria | <input type="checkbox"/> LU Luxembourg |
| <input type="checkbox"/> AU Australia | <input type="checkbox"/> LV Latvia |
| <input type="checkbox"/> AZ Azerbaijan | <input type="checkbox"/> MD Republic of Moldova |
| <input type="checkbox"/> BA Bosnia and Herzegovina | <input type="checkbox"/> MG Madagascar |
| <input type="checkbox"/> BB Barbados | <input type="checkbox"/> MK The former Yugoslav Republic of Macedonia |
| <input type="checkbox"/> BG Bulgaria | |
| <input type="checkbox"/> BR Brazil | <input type="checkbox"/> MN Mongolia |
| <input type="checkbox"/> BY Belarus | <input type="checkbox"/> MW Malawi |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Canada | <input type="checkbox"/> MX Mexico |
| <input type="checkbox"/> CH and LI Switzerland and Liechtenstein | <input type="checkbox"/> NO Norway |
| <input type="checkbox"/> CN China | <input type="checkbox"/> NZ New Zealand |
| <input type="checkbox"/> CU Cuba | <input type="checkbox"/> PL Poland |
| <input type="checkbox"/> CZ Czech Republic | <input type="checkbox"/> PT Portugal |
| <input type="checkbox"/> DE Germany | <input type="checkbox"/> RO Romania |
| <input type="checkbox"/> DK Denmark | <input type="checkbox"/> RU Russian Federation |
| <input type="checkbox"/> EE Estonia | <input type="checkbox"/> SD Sudan |
| <input type="checkbox"/> ES Spain | <input type="checkbox"/> SE Sweden |
| <input type="checkbox"/> FI Finland | <input type="checkbox"/> SG Singapore |
| <input type="checkbox"/> GB United Kingdom | <input type="checkbox"/> SI Slovenia |
| <input type="checkbox"/> GE Georgia | <input type="checkbox"/> SK Slovakia |
| <input type="checkbox"/> GH Ghana | <input type="checkbox"/> SL Sierra Leone |
| <input type="checkbox"/> GM Gambia | <input type="checkbox"/> TJ Tajikistan |
| <input type="checkbox"/> GW Guinea-Bissau | <input type="checkbox"/> TM Turkmenistan |
| <input type="checkbox"/> HR Croatia | <input type="checkbox"/> TR Turkey |
| <input type="checkbox"/> HU Hungary | <input type="checkbox"/> TT Trinidad and Tobago |
| <input type="checkbox"/> ID Indonesia | <input type="checkbox"/> UA Ukraine |
| <input type="checkbox"/> IL Israel | <input type="checkbox"/> UG Uganda |
| <input type="checkbox"/> IS Iceland | <input checked="" type="checkbox"/> US United States of America |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japan | |
| <input type="checkbox"/> KE Kenya | <input type="checkbox"/> UZ Uzbekistan |
| <input type="checkbox"/> KG Kyrgyzstan | <input type="checkbox"/> VN Viet Nam |
| <input type="checkbox"/> KP Democratic People's Republic of Korea | <input type="checkbox"/> YU Yugoslavia |
| | <input type="checkbox"/> ZW Zimbabwe |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR Republic of Korea | |
| <input type="checkbox"/> KZ Kazakhstan | |
| <input type="checkbox"/> LC Saint Lucia | |
| <input type="checkbox"/> LK Sri Lanka | |
| <input type="checkbox"/> LR Liberia | |

Check-boxes reserved for designating States (for the purposes of a national patent) which have become party to the PCT after issuance of this sheet:

Precautionary Designation Statement: In addition to the designations made above, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all other designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) indicated in the Supplemental Box as being excluded from the scope of this statement. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit. (Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying that designation and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.)

Box No. VI PRIORITY CLAIM		<input type="checkbox"/> Further priority claims are indicated in the Supplemental Box.		
Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:		
		national application: country	regional application:* regional Office	international application: receiving Office
item (1) 16. 11. 98	HEI-10-325264	Japan		
item (2)				
item (3)				

☐ The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of the present international application is the receiving Office) identified above as item(s): item (1)

* Where the earlier application is an ARIPO application, it is mandatory to indicate in the Supplemental Box at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property for which that earlier application was filed (Rule 4.10(b)(ii)). See Supplemental Box.

Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

Choice of International Searching Authority (ISA)
(if two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used):

ISA / JP

Request to use results of earlier search; reference to that search (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority):

Date (day/month/year)

Number

Country (or regional Office)

Box No. VIII CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING

This international application contains the following number of sheets:

request : 4

description (excluding sequence listing part) : 25

claims : 4

abstract : 1

drawings :

sequence listing part of description :

Total number of sheets : 34

This international application is accompanied by the item(s) marked below:

1. ☒ fee calculation sheet

2. ☐ separate signed power of attorney

3. ☐ copy of general power of attorney; reference number, if any:

4. ☐ statement explaining lack of signature

5. ☐ priority document(s) identified in Box No. VI as item(s):

6. ☐ translation of international application into (language):

7. ☐ separate indications concerning deposited microorganism or other biological material

8. ☐ nucleotide and/or amino acid sequence listing in computer readable form

9. ☐ other (specify): Request for priority document

Figure of the drawings which should accompany the abstract:

Language of filing of the international application:

Japanese

Box No. IX SIGNATURE OF APPLICANT OR AGENT

Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).

TORAY INDUSTRIES, INC.

INOUE Mikio

NAKAE Takeji

For receiving Office use only		2. Drawings: <input type="checkbox"/> received: <input type="checkbox"/> not received:
1. Date of actual receipt of the purported international application:		
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:		
4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):		
5. International Searching Authority (if two or more are competent): ISA / JP	6. <input type="checkbox"/> Transmittal of search copy delayed until search fee is paid.	

For International Bureau use only
Date of receipt of the record copy by the International Bureau:

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference TP-99016	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPLA 416)	
International application No. PCT/JP99/03005	International filing date (day month year) 04 June 1999 (04.06.99)	Priority date (day month year) 16 November 1998 (16.11.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC H01M 4/86, 8/10, 4/64		
Applicant TORAY INDUSTRIES, INC.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 7 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 15 sheets.

RECEIVED

NOV 06 2001

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability, citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

TG 1700

Date of submission of the demand 14 June 2000 (14.06.00)	Date of completion of this report 09 March 2001 (09.03.2001)
Name and mailing address of the IPEA JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No

PCT JP99 03005

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application *

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description: 1,4-9,11-19,22,23,25 as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____
 pages 2-3, 1,10,20,21,24, filed with the letter of 24 November 2000 (24.11.2000)
- ☒ the claims: 6,18,27-30 as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages _____
 pages 3-5,7-12,15-17,19-26,31, filed with the letter of 24 November 2000 (24.11.2000)
- ☐ the drawings: _____ as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description: _____ as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.
 These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☒ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☒ the claims, Nos. 1-2,13-14
- ☐ the drawings, sheets fig _____

5. ☒ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)) **

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No

PCT/JP 99/03005

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement

1 Statement

Novelty (N)	Claims	3-12, 15-31	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	8, 20	YES
	Claims	3-7, 9-12, 15-19, 21-31	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	3-12, 15-31	YES
	Claims		NO

2 Citations and explanations

Document 1: JP, 56-093265, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), July 28, 1981 (28.07.81), claims; page 2, upper left column, line 14 to upper right column, line 3

Document 2: JP, 8-007897, A (Toyota Motor Corp.), January 12, 1996 (12.01.96), claims; [0010], [0014], [0020]; Fig. 2

Document 3: JP, 3-114106, A (Osaka Gas Co., Ltd.), May 15, 1991 (15.05.91), claims; page 2, upper left column, lines 12 to 18; page 2, lower left column, line 14 to lower right column, line 14; page 4, lower left column, line 6 to lower right column, line 14 (Family: none)

Claims 3 to 6 and 15 to 18

The invention disclosed in Claims 3 to 6 and 15 to 18 does not involve an inventive step in the light of Documents 1 and 2 cited in the international search report.

Since the porous conductive sheet disclosed in Document 1 and the porous conductive sheet disclosed in Document 2 belong to a closely related technical field, it would be easy for a person skilled in the art to conceive of applying the feature of adhering carbon short fibres in

a state in which they are intertwined with carbon particles and the feature of including a water repellent resin, which are disclosed in Document 2, to the porous conductive sheet wherein expanded graphite is arranged in sheets disclosed in Document 1.

Claims 6 and 20

The invention disclosed in Claims 6 and 20 involves an inventive step in relation to the documents cited in the international search report.

None of the documents cited in the international search report discloses a porous conductive sheet wherein the diameter of the inorganic conductive particles is more than half the diameter of the inorganic conductive fibres and there is no reason to believe that a person skilled in the art would easily be able to conceive of this feature.

Claims 7, 9 to 12, 19 and 21 to 31

The invention disclosed in Claims 7, 9 to 12, 19 and 21 to 31 does not involve an inventive step in the light of Documents 1 and 2 and Document 3 cited in the prior written opinion.

Since the porous conductive sheet disclosed in Document 1, the porous conductive sheet disclosed in Document 2 and the highly conductive carbon fibre structure disclosed in Document 3 belong to a closely related technical field, it would be easy for a person skilled in the art to conceive of applying the feature of adhering carbon short fibres in a state in which they are intertwined with carbon particles and the feature of including a water repellent resin, which are disclosed in Document 2, as well as the feature of a sheet-like carbon fibre structure with a thickness of 0.3mm at a basis weight (metsuke) of 30g/m² containing carbon fibres having a length of 3 to 30mm, which is disclosed in Document 3,

to the porous conductive sheet wherein expanded graphite is arranged in sheets disclosed in Document 1.

Moreover, Document 2 indicates that the intertwining of the carbon fibres with carbon particles guarantees strength and conductivity and Document 3 indicates that by combining the use of a carbon fibre and a carbon powder, a carbon fibre sheet which is not only highly conductive but which excels in stretching strength can be attained. In the light of these disclosures, it would be easy for a person skilled in the art to conceive of specifying the lower limit of the stretching strength of the porous conductive sheet when applying the features disclosed in Documents 2 and 3 to the porous conductive sheet disclosed in Document 1.

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of I.5.

The amendment filed on November 24, 2000 (amendment under Japanese National Patent Law 11) inserts between lines 12 and 13 on page 2 of the description at the time of filing "Moreover, JP, 56-93265, A, or ... proves that (omission) ..." and aims to amend the phrase "with favourable handling" in lines 15 to 16 on page 2 of the description at the time of filing to "with favourable handling and with little creep deformation".

However, taking into account the entire description at the time of filing, the above-mentioned amendments of "Moreover, JP, 56-93265, A, or ... proves that (omission) ..." and "with favourable handling and with little creep deformation" are matters which are not obvious.

Therefore, the amendment made to page two of the description by the amendment filed on November 24, 2000 goes beyond the scope of the disclosure at the time of filing.

Furthermore, the amendment filed on November 24, 2000 (amendment under Japanese National Patent Law 11) amends the numerical value "0.7" in column 5 of Table 4 (continued) on page 24 of the description at the time of filing to the numerical value "0.04".

However, taking into account the entire description at the time of filing, the fact that the numerical value in column 5 of Table 4 (continued) on page 24 of the description at the time of filing should be "0.04" is not obvious.

Therefore, the amendment made to page 24 of the description by the amendment filed on November 24, 2000 goes beyond the scope of the disclosure at the time of

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/JP 99/03005

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of I.5.

filing.

受付

12. 7. 17

東レ株式会社
知的財産部

INTERNATIONAL COOPERATION TREATY

PCT

2001

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

TORAY INDUSTRIES, INC.
2-1, Nihonbashi Muromachi 2-chome
Chuo-ku
Toyko 103-8666
JAPON

INFORMATION CONCERNING ELECTED
OFFICES NOTIFIED OF THEIR ELECTION

(PCT Rule 61.3)

Date of mailing (day/month/year) 11 July 2000 (11.07.00)		
Applicant's or agent's file reference TP-99016		IMPORTANT INFORMATION
International application No. PCT/JP99/03005	International filing date (day/month/year) 04 June 1999 (04.06.99)	
Priority date (day/month/year) 16 November 1998 (16.11.98)		
Applicant TORAY INDUSTRIES, INC. et al		

1. The applicant is hereby informed that the International Bureau has, according to Article 31(7), notified each of the following Offices of its election:

EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE
National : CA, JP, KR, US

2. The following Offices have waived the requirement for the notification of their election; the notification will be sent to them by the International Bureau only upon their request:

None

3. The applicant is reminded that he must enter the "national phase" **before the expiration of 30 months from the priority date** before each of the Offices listed above. This must be done by paying the national fee(s) and furnishing, if prescribed, a translation of the international application (Article 39(1)(a)), as well as, where applicable, by furnishing a translation of any annexes of the international preliminary examination report (Article 36(3)(b) and Rule 74.1).

Some offices have fixed time limits expiring later than the above-mentioned time limit. For detailed information about the applicable time limits and the acts to be performed upon entry into the national phase before a particular Office, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The entry into the European regional phase is postponed **until 31 months from the priority date** for all States designated for the purposes of obtaining a European patent.

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

Diana Nissen

Telephone No. (41-22) 338.83.38

IPEA/ JP

PCT

CHAPTER II

DEMAND

under Article 31 of the Patent Cooperation Treaty:

The undersigned requests that the international application specified below be the subject of international preliminary examination according to the Patent Cooperation Treaty and hereby elects all eligible States (except where otherwise indicated).

For International Preliminary Examining Authority use only		
Identification of IPEA		Date of receipt of DEMAND 14.06.00
Box No. I IDENTIFICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION		Applicant's or agent's file reference
International application No. PCT/JP99/03005	International filing date (day/month/year) 04.06.99	(Earliest) Priority date (day/month/year) 16. 11. 98
Title of invention Porous Conductive Sheet and Method for Producing the Same		
Box No. II APPLICANT(S)		
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.) TORAY INDUSTRIES, INC. 2-1, Nihonbashi Muromachi 2-chome, Chuo-ku, Tokyo 103-8666 JAPAN		Telephone No.: 03-3245-5648
		Facsimile No.: 047-350-6062
		Teleprinter No.: J33623
State (that is, country) of nationality: Japan		State (that is, country) of residence: Japan
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.) INOUE Mikio 13-1, Sonoyama 2-chome, Otsu-shi, Shiga 520-0842 Japan		
State (that is, country) of nationality: Japan		State (that is, country) of residence: Japan
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.) NAKAE Takeji 29-23, Jinryou 2-chome, Otsu-shi, Shiga 520-2132 Japan		
State (that is, country) of nationality: Japan		State (that is, country) of residence: Japan
<input type="checkbox"/> Further applicants are indicated on a continuation sheet.		

Box No. III AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE

The following person is ☐ agent ☐ common representative
 and ☐ has been appointed earlier and represents the applicant(s) also for international preliminary examination.
☐ is hereby appointed and any earlier appointment of (an) agent(s)/common representative is hereby revoked.
☐ is hereby appointed, specifically for the procedure before the International Preliminary Examining Authority, in addition to the agent(s)/common representative appointed earlier.

Name and address: *(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)*

Telephone No.:

Facsimile No.:

Teleprinter No.:

☐ **Address for correspondence:** Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.

Box No. IV BASIS FOR INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION**Statement concerning amendments:***

1. The applicant wishes the international preliminary examination to start on the basis of:

☒ the international application as originally filed

the description ☐ as originally filed
☐ as amended under Article 34

the claims ☐ as originally filed
☐ as amended under Article 19 (together with any accompanying statement)
☐ as amended under Article 34

the drawings ☐ as originally filed
☐ as amended under Article 34

2. ☐ The applicant wishes any amendment to the claims under Article 19 to be considered as reversed.

3. ☐ The applicant wishes the start of the international preliminary examination to be postponed until the expiration of 20 months from the priority date unless the International Preliminary Examining Authority receives a copy of any amendments made under Article 19 or a notice from the applicant that he does not wish to make such amendments (Rule 69.1(d)). *(This check-box may be marked only where the time limit under Article 19 has not yet expired.)*

* Where no check-box is marked, international preliminary examination will start on the basis of the international application as originally filed or, where a copy of amendments to the claims under Article 19 and/or amendments of the international application under Article 34 are received by the International Preliminary Examining Authority before it has begun to draw up a written opinion or the international preliminary examination report, as so amended.

Language for the purposes of international preliminary examination: Japanese

- ☒ which is the language in which the international application was filed.
☐ which is the language of a translation furnished for the purposes of international search.
☐ which is the language of publication of the international application.
☐ which is the language of the translation (to be) furnished for the purposes of international preliminary examination.

Box No. V ELECTION OF STATES

The applicant hereby elects all eligible States *(that is, all States which have been designated and which are bound by Chapter II of the PCT)*

excluding the following States which the applicant wishes not to elect:

Box No. VI CHECK LIST

The demand is accompanied by the following elements, in the language referred to in Box No. IV, for the purposes of international preliminary examination:

- | | | |
|--|---|--------|
| 1. translation of international application | : | sheets |
| 2. amendments under Article 34 | : | sheets |
| 3. copy (or, where required, translation) of amendments under Article 19 | : | sheets |
| 4. copy (or, where required, translation) of statement under Article 19 | : | sheets |
| 5. letter | : | sheets |
| 6. other (<i>specify</i>) | : | sheets |

For International Preliminary Examining Authority use only

received not received

<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

The demand is also accompanied by the item(s) marked below:

- | | |
|--|---|
| 1. <input checked="" type="checkbox"/> fee calculation sheet | 4. <input type="checkbox"/> statement explaining lack of signature |
| 2. <input type="checkbox"/> separate signed power of attorney | 5. <input type="checkbox"/> nucleotide and or amino acid sequence listing in computer readable form |
| 3. <input type="checkbox"/> copy of general power of attorney; reference number, if any: | 6. <input type="checkbox"/> other (<i>specify</i>): |

Box No. VII SIGNATURE OF APPLICANT, AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE

Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the demand).

TORAY INDUSTRIES, INC.

INOUE Mikio

NAKAE Takeji

For International Preliminary Examining Authority use only

1. Date of actual receipt of DEMAND:

2. Adjusted date of receipt of demand due to CORRECTIONS under Rule 60.1(b):

3. ☐ The date of receipt of the demand is AFTER the expiration of 19 months from the priority date and item 4 or 5, below, does not apply.

☐ The applicant has been informed accordingly.

4. ☐ The date of receipt of the demand is WITHIN the period of 19 months from the priority date as extended by virtue of Rule 80.5.

5. ☐ Although the date of receipt of the demand is after the expiration of 19 months from the priority date, the delay in arrival is EXCUSED pursuant to Rule 82.

For International Bureau use only

Demand received from IPEA on: